



**Alfredo Nuno Mota
Ribeiro da Costa**

**Nanocompósitos de matriz polimérica para
impressão 3D**



**Alfredo Nuno Mota
Ribeiro da Costa**

Nanocompósitos de matriz polimérica para impressão 3D

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica de Victor Fernando Santos Neto, Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e de Maria Alexandra Lopes da Fonseca, Investigadora em Pós-doutoramento do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

O júri / The jury

Presidente / President

Prof. Doutor Carlos Alberto Moura Relvas

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais / Committee

Prof. Doutor José Martinho Marques de Oliveira

Professor Coordenador S/ Agregação da Universidade de Aveiro (arguente)

Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto

Professor Auxiliar Convidado da Universidade de Aveiro (orientador)

Agradecimentos / Acknowledgements

A realização desta tese de mestrado marca uma importante etapa da minha vida académica e pessoal, pelo que gostaria de deixar os meus agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a sua concretização. Em primeiro lugar, quero manifestar os meus agradecimentos à minha equipa de orientação: Professor Victor Neto, Doutora Maria Alexandra Fonseca, e Professor João Oliveira, por todo o apoio, disponibilidade e relevância que tiveram na minha formação académica. Quero agradecer ao Professor José Martinho Oliveira e Professor Daniel Gil Afonso pelo o auxílio prestado na realização dos testes de índice de fluidez desenvolvidos na Escola Superior Aveiro Norte. Gostaria também de agradecer ao Doutor Igor Bdikin pelo apoio nos ensaios de nanoindentação e ao Marcos Gomes pelo PLA e extrusora cedidos para realização do trabalho prático. O meu especial agradecimento a todos os colegas de curso, que estiveram sempre presentes na minha vida académica, pelo seu incentivo e motivação. À minha família que sempre soube estar a meu lado, nos bons e maus momentos, prestando-me um apoio e motivação incondicional, para atingir os meus objetivos e realizar os meus sonhos.

Palavras-chave

Fabrico por filamento fundido (FFF); Impressão 3D; Nanocompósitos; Ácido polilático (PLA); Grafeno; Nanotubos de carbono (CNT)

Resumo

O fabrico aditivo apresenta enorme potencial, uma vez que permite produzir objetos de geometrias complexas muitas vezes sem recorrer a ferramentas auxiliares, sendo ainda capaz de usar uma vasta gama de materiais. Um exemplo de uma das tecnologias aditivas é o fabrico por filamento fundido (FFF), frequentemente associado ao termo "impressão 3D". Um dos materiais termoplásticos mais utilizado é o ácido polilático (PLA), um material biocompatível e biodegradável, cuja produção industrial é menos poluente do que a maioria dos termoplásticos presentes no mercado. Com a evolução da tecnologia e uma crescente procura para soluções de impressão 3D, nomeadamente para impressão de peças de dimensões reduzidas e com propriedades específicas, torna-se importante o desenvolvimento de novos materiais. Assim, uma das soluções é a incorporação de nanopartículas, como os nanotubos de carbono e o grafeno, em materiais para impressão 3D, como o PLA.

Desta forma, na presente dissertação foi elaborado um plano de trabalho experimental em que se permitiu processar e caracterizar nanocompósitos de PLA com nanotubos de carbono e nanocompósitos de PLA com grafeno. A caracterização mecânica e do índice de fluidez permitiram aferir as propriedades dos nanocompósitos processados e a sua adequação para impressão 3D.

Keywords

Fused filament fabrication (FFF); 3D Printing; Polylactic acid (PLA); Nanocomposites; Graphene; Carbon nanotubes (CNT)

Abstract

Additive manufacturing has a great potential since it allows the production of objects with complex geometries frequently without resorting auxiliary tools, and still be able to use a wide range of materials. An example is the fused filament fabrication (FFF), frequently associated to "3D printing". One of the most widely used thermoplastics material is polylactic acid (PLA), a biocompatible and biodegradable material, which industrial production is less polluting than most thermoplastics present in the market. With the technology progress and rising demand for 3D printing solutions, especially for small size parts with specific properties, it is important to develop new materials. Thus, one solution is nanoparticles incorporation, such as carbon nanotubes and graphene, in 3D printing materials, such as PLA.

In this dissertation was developed an experimental work plan that allowed to process and characterize PLA nanocomposites with carbon nanotubes and PLA nanocomposites with graphene.

The processed nanocomposites properties were defined through mechanical and melt flow index characterizations allowing to study their suitability for 3D printing.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivos	1
2	Revisão do Estado da Arte	3
2.1	Fabricação por Filamento Fundido (FFF)	3
2.2	Nanomateriais	6
2.3	Nanocompósitos de matriz polimérica	8
3	Procedimentos Experimentais	19
3.1	Materiais	19
3.2	Nanocompósitos	19
3.2.1	Mistura por fusão	19
3.2.2	Injeção de provetes	20
3.2.3	Extrusão de filamento	22
3.3	Caracterização experimental	22
3.3.1	Ensaio de tração	22
3.3.2	Índices de fluidez	26
3.3.3	Nanoindentação	28
4	Resultados Experimentais e Discussão	31
4.1	Propriedades mecânicas	31
4.1.1	Nanocompósitos de CNT	31
4.1.2	Nanocompósitos de grafeno	35
4.1.3	Filamentos extrudidos	37
4.2	Índices de fluidez	45
4.3	Nanoindentação	47
4.4	Nanopartícula e concentração ótima	49
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	53
5.1	Conclusões	53
5.2	Trabalhos futuros	55
A	Anexo	i
A.1	Gráficos de comparação entre filamentos e provetes	i

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PLA/CNT [44].	12
2.2	Propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PLA/CNT [49].	14
3.1	Amostras preparadas.	20
4.1	Resultados obtidos através dos ensaios de tração aos nanocompósitos de CNT.	31
4.2	Resultados obtidos através dos ensaios de tração para os nanocompósitos de grafeno.	35
4.3	Resultados obtidos através dos ensaios de tração a nanocompósitos de CNT.	39
4.4	Resultados obtidos através dos ensaios de tração a nanocompósitos de grafeno.	42
4.5	Resultados de índice de fluidez (190°C, 2,16kg).	45
4.6	Resultados de nanoindentação.	47
4.7	Resumo das variações obtidas em percentagem (%). Materiais compósitos em relação ao PLA e filamentos em relação às propriedades efetivas obtidas através dos testes a provetes.	51

Lista de Figuras

2.1	Desenho esquemático do processo FFF [4].	4
2.2	Componentes principais de um equipamento de FFF doméstico [5].	5
2.3	Imagens de CNT (a) microscópio eletrônico de varrimento (SEM) [12] e (b) esquemática da estrutura atômica.	7
2.4	Imagens do grafeno (a) SEM [24] e (b) esquemática da estrutura atômica.	8
2.5	Ciclo de vida do PLA [31].	9
2.6	Esquema de dispersão dos CNT de elevada e reduzida razão de aspecto para baixas concentrações (a e a') e elevadas concentrações (b e b') [42].	11
2.7	Imagens de microscópio eletrônico de varrimento com emissão de campo (FESEM) da dispersão dos CNT (a) PLA + 0,5 wt.% CNT (b) PLA + 3,0 wt.% CNT [44].	12
2.8	Imagem de dois sensores helicoidais a suportar um LED [54].	15
2.9	Imagem SEM de PLA + 0,3 wt.% grafeno [57].	17
2.10	Formação dos espaços vazios no processo FFF [62].	18
3.1	(a) Misturadora <i>Brabender Plastograph EC</i> e (b) câmara de fusão.	20
3.2	Equipamentos utilizados na produção dos provetes: (a) Injetora Haake MiniJet II e (b) molde.	21
3.3	Desenho técnico do provete usado e suas dimensões [70].	21
3.4	Amostras: (A) PLA puro (B) PLA Mix (C) P0,5C (D) P1C (E) P1,5C (F) P3C (G) P0,5G (H) P1G (I) P1,5G.	21
3.5	(a) Extrusora <i>ExtrusionBot</i> (b) filamentos produzidos.	22
3.6	Equipamentos usados nos ensaios de tração (a) Máquina universal de testes de tração <i>Shimadzu Autograph AGS-X</i> 10kN (b) Vídeo-extensômetro.	23
3.7	Amostras de filamento de PLA com diferentes comprimentos de calibre.	24
3.8	(a) Filamento de PLA antes do ensaio de tração (b) filamento de P0,5C antes do ensaio de tração.	25
3.9	Relação entre viscosidade e tensão de corte em fluidos com propriedades newtonianas e de pseudo-plasticidade [75].	27
3.10	(a) Melt Flow Indexer, MFI 9, <i>Davenport, Ametek®</i> [78] (b) peletes usados nos testes.	27
3.11	Curva de carga em função da profundidade que resulta de um ensaio de nanoindentação.	28
4.1	Curvas de tensão em função da deformação para os nanocompósitos de CNT.	32
4.2	Resistência à tração dos nanocompósitos de CNT.	33

4.3	Módulo de elasticidade dos nanocompósitos de CNT.	34
4.4	Deformação de rutura dos nanocompósitos de CNT.	34
4.5	Tensão em função da deformação para os nanocompósitos de grafeno. . . .	35
4.6	Resistência à tração dos nanocompósitos de grafeno.	36
4.7	Módulo de elasticidade dos nanocompósitos de grafeno.	37
4.8	Deformação de rutura dos nanocompósitos de grafeno.	37
4.9	Filamentos de PLA e P1C após ensaios de tração.	38
4.10	Deformabilidade das amostras em função do comprimento de calibre. . . .	38
4.11	Resistência à tração dos filamentos de nanocompósitos de CNT.	39
4.12	Módulo de elasticidade de filamentos de nanocompósitos de CNT.	40
4.13	Deformação na rutura de filamentos de nanocompósitos de CNT.	41
4.14	Curva de tensão em função da deformação de PLA, P0,5C e P1C (filamentos).	41
4.15	Resistência à tração dos filamentos de nanocompósitos PLA e grafeno. . .	42
4.16	Módulo de elasticidade dos filamentos de nanocompósitos PLA e grafeno. .	43
4.17	Deformação de rutura para filamentos dos nanocompósitos PLA e grafeno. .	44
4.18	Curva de tensão em função da deformação para PLA, P0,5G, P1C e P1,5G. .	44
4.19	Índices de fluidez de nanocompósitos de PLA/CNT.	46
4.20	Índices de fluidez de nanocompósitos de PLA/grafeno.	46
4.21	Curvas de carga em função da profundidade de indentação.	48
4.22	Valores do módulo de indentação.	48
4.23	Valores de dureza de indentação.	49
A.1	Comparação das curvas de tensão/deformação de filamentos e materiais. . .	ii

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Nos últimos anos a impressão 3D tem sofrido uma acentuada evolução, tornando-se cada vez mais acessível. Esta é uma tecnologia de fabrico aditivo utilizada em vários ramos de engenharia, desde a medicina até à aeronáutica, com aplicações desde próteses e protótipos, até aplicações que necessitem de geometrias complexas. A especial vantagem desta tecnologia reside no facto de ser possível produzir peças com uma enorme variedade de geometrias, sem recorrer a processos auxiliares. Com o contínuo desenvolvimento, a aplicação da impressão 3D tem sido alargada, demonstrando cada vez mais a capacidade de competir com outras técnicas de fabrico rápido.

Os polímeros que normalmente são utilizados em impressão 3D são a acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e o ácido poliláctico (PLA). O potencial de aplicação destes termoplásticos pode ser consideravelmente alargado com o desenvolvimento de novos materiais, como nanocompósitos de matriz polimérica, com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas melhoradas, sem descorar a densidade e as propriedades reológicas também preponderantes em impressão 3D. Estes materiais são caracterizados por terem a matriz polimérica reforçada com pequenas frações volúmicas (tipicamente <5 vol.%) de partículas de tamanho nanométrico (nanopartículas), como o grafeno de geometria plana e os nanotubos de carbono (CNT¹) de geometria tubular.

1.2 Objetivos

O estudo da exequibilidade da utilização dos nanocompósitos em impressão 3D foi o principal objetivo deste trabalho. Para isso, o trabalho estruturou-se em quatro atividades: preparação dos vários nanocompósitos com diversas concentrações de nanopartículas de duas geometrias distintas através de mistura por fusão, e ainda injeção das amostras e extrusão dos filamentos; caracterização das propriedades mecânicas dos nanocompósitos processados e dos filamentos; estudo dos índices de fluidez; identificação da nanopartícula e concentração ótimas que maximizam as propriedades estudadas.

¹Do inglês *carbon nanotubes*.

Nos capítulos seguintes far-se-á a revisão do estado da arte seguida dos procedimentos experimentais, resultados e sua discussão, e por fim conclusão.

Capítulo 2

Revisão do Estado da Arte

Neste capítulo foi feito um enquadramento do trabalho a desenvolver ao longo da dissertação e do conhecimento dos conceitos necessários para serem atingidos os objetivos propostos.

2.1 Fabricação por Filamento Fundido (FFF)

O processo *Fused Deposition Modeling*® (FDM) foi inventado por S. Scott Crump em 1989 e comercializado e patenteado em 1990 pela *Stratasys*®. Devido à expiração de uma das suas patentes, a empresa *RepRap* conseguiu desenvolver o seu próprio sistema de modelação por fusão e deposição, registando-o com a designação *Fused Filament Fabrication* (fabricao por filamento fundido), de modo a fornecer um termo legal para a sua utilização [1].

O fabricao por filamento fundido (FFF) é uma tecnologia de fabricao rápido adequada para produzir modelos com geometrias complexas e protótipos de conceito ou até funcionais. O processo inicia com a definição de um modelo geométrico de desenho assistido por computador (CAD¹), que é convertido para o formato de *standard tessellation language* (STL), que contém todas as informações dimensionais do modelo numa malha de triângulos, representando do ponto de vista matemático a forma polinomial mais simples da descrição duma superfície. Neste ficheiro estão contidas as coordenadas cartesianas (XYZ) dos nós de cada triângulo, bem como um vetor normal unitário que indica a face exterior do objeto. Desenvolvido pela *3D Systems* em 1987, este formato de ficheiro tornou-se rapidamente no padrão utilizado para transferência de informação para os equipamentos de fabricao rápido ou FFF [2]. Posteriormente, na obtenção de uma peça é feita a deposição de várias camadas através da fusão e extrusão de um filamento, sendo os termoplásticos os materiais mais utilizados.

Os equipamentos usados nesta tecnologia são controlados numericamente, e contém uma cabeça extrusora para o termoplástico de construção. Na extremidade destas cabeças o material é aquecido até uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de fusão do polímero, o que permite ao material fluir facilmente e solidificar quando se

¹Do inglês *computer aided design*.

agrega à superfície do modelo. A deposição das camadas correspondentes às secções da peça, são efetuadas por varrimento, e os movimentos descendentes são efetuados através de incrementos de comprimento igual à espessura da camada depositada. Os movimentos verticais e horizontais podem ambos ser efetuados pela cabeça extrusora [3]. Na figura 2.1 é apresentado um esquema do processo.

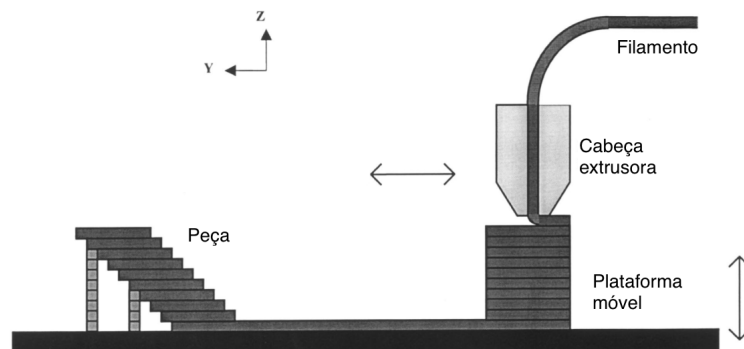


Figura 2.1: Desenho esquemático do processo FFF [4].

Além da capacidade de produzir uma vasta variedade de geometrias, através desta tecnologia é possível obter peças com precisão elevada, com durabilidade, e boa estabilidade; utilizar vários materiais de diferentes cores, entre eles o ABS, o acrilonitrilo estireno acrílico (ASA), o policarbonato (PC), o nylon, *casting wax* e elastómeros, e até mesmo materiais não tóxicos e de impacto ambiental reduzido como o PLA [4]. Os tempos de produção são curtos e é possível controlar localmente propriedades como a porosidade e a densidade [3]. No entanto, com equipamentos de gamas inferiores como algumas impressoras 3D domésticas, este processo também possui a particular desvantagem de proporcionar um acabamento superficial de inferior qualidade comparativamente com outros processos de prototipagem rápida. Este constrangimento acontece devido à resolução do processo, que é limitada pelo diâmetro do filamento, que por sua vez cria um efeito de "escada", contribuindo assim para o aumento da rugosidade da superfície [4].

Nos últimos 25 anos as tecnologias de fabrico rápido têm sofrido um desenvolvimento bastante acentuado, tornando-se cada vez mais acessíveis, e portanto, não só são usadas para fins industriais na conceção de protótipos e outras peças, mas também a nível doméstico. Para explicar melhor como funciona o processo é apresentado na figura 2.2 um modelo doméstico comum com os componentes funcionais mais relevantes [5].

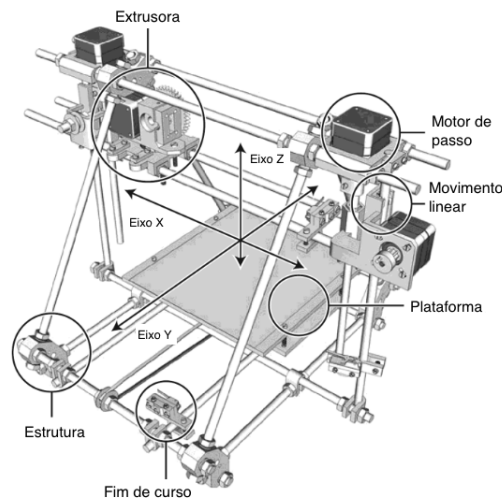


Figura 2.2: Componentes principais de um equipamento de FFF doméstico [5].

Esta impressora possui três eixos lineares (X, Y e Z) nos quais a extrusora se move por ação de um pequeno motor de passo, que tem a capacidade de executar cada deslocamento com elevada precisão e exatidão, (1,8 graus por passo), resultando numa resolução na ordem das décimas de milímetro. Os movimentos lineares são feitos de maneira semelhante a um equipamento de comando numérico por computador (CNC), e determinam a velocidade e resolução da impressão, estando limitados por sensores de fim de percurso. Nos eixos X e Y são usadas polias e correias, de modo a proporcionar movimentos rápidos e precisos, e para o eixo Z é vulgarmente utilizado um fuso e um veio roscado. Estes componentes são padronizados, de maneira a facilitar as reparações aos utilizadores. A maioria dos fabricantes usam rolamentos de esferas em cada eixo das suas impressoras, devido à sua longevidade, e porque permitem movimentos precisos e rápidos. Existe também a possibilidade de se usar buchas de bronze, que é uma solução mais barata, mas de menor longevidade.

As extrusoras são frequentemente consideradas o componente mais complexo de um equipamento de FFF. Atualmente a investigação nesta área encontra-se mais direcionada para a conjugação do bico quente ou câmara de fusão, com o elemento extrusor. A maior parte das impressoras já usa motores passo para controlar melhor o fluxo do filamento. Durante o processo, depois do filamento ser extrudido, alimenta o bico quente, que se encontra isolado termicamente do resto da extrusora, sendo normalmente constituído por um bloco de alumínio com um elemento de aquecimento e sensor de temperatura incorporados. Quando o polímero atravessa o bico, é aquecido até uma temperatura superior à temperatura de fusão, e depois do termoplástico passar ao estado líquido é forçado a fluir através do bico da impressora. A extrusora deve ser capaz de permitir a produção de filamentos de diâmetros muito reduzidos.

A plataforma é a superfície sobre a qual é construída a peça. Algumas destas são aquecidas, de modo a evitar deformações indesejadas nas impressões e conferir melhor aderência entre as primeiras camadas e a base. A maior parte das plataformas são de vidro ou alumínio, pois são materiais que permitem uma distribuição uniforme da temperatura

na superfície. O vidro proporciona uma impressão mais suave, enquanto o alumínio é indicado para plataformas aquecidas, uma vez que possui maior condutividade térmica. A estas plataformas pode ser adicionado um revestimento de fita de poliimida, fita de politereftalato de etileno (PET) ou fita de silicone e poliéster, que ajudam a prevenir os escorregamentos da peça durante a impressão [5].

A descrição detalhada acerca dos componentes e funcionamento de um equipamento de FFF surge cada vez mais no quotidiano, uma vez que tem havido uma crescente procura e aplicação, e por isso existem cada vez mais fabricantes para dar resposta às necessidades de mercado. Assim tem havido a tendência para alargar o conjunto de materiais disponíveis que podem ser processados através desta tecnologia. Uma possível solução é o desenvolvimento de materiais compósitos, que possuam propriedades melhoradas. Neste ponto, surge a importância dos nanomateriais, que podem ser incorporados em baixas concentrações nos termoplásticos correntes, e originar os materiais com as propriedades desejadas.

2.2 Nanomateriais

A nanotecnologia é hoje uma área de importância estratégica e uma prioridade nas políticas de desenvolvimento científico e tecnológico. Atualmente existem soluções de nanotecnologia e nanomateriais em centenas de produtos no setor industrial, nomeadamente na eletrónica, saúde, química, cosméticos, compósitos e energia. Assim, encontra-se na nanotecnologia uma oportunidade para rejuvenescer vários setores industriais, ao contribuir para a inovação e melhoramento dos produtos e materiais. [6].

De acordo com a norma sobre a nanotecnologia [7] uma nanopartícula é definida como uma partícula que possui as suas três dimensões na ordem dos 100 nm ou inferiores. Um nanomaterial é portanto um material com qualquer uma das suas dimensões externas, estrutura interna ou superficial com escala nanométrica, podendo apresentar diferentes características comparativamente a um mesmo material com dimensões superiores. Existe uma vasta gama de nanomateriais de elevado potencial para a indústria [8], que se encontram estruturados em sete categorias: nanomateriais à base de carbono; nanocompósitos; metais e ligas; nanomateriais biológicos; nanopolímeros; nanovidros; nanocerâmicos [6]. O tipo de nanomateriais estudados ao longo da presente dissertação foram os nanomateriais à base de carbono, nomeadamente o grafeno e os nanotubos de carbono (CNT).

O carbono é um elemento em abundância na Terra, que adota ligações químicas de caráter distinto, formando até quatro ligações covalentes. Existem diversas estruturas de carbono, entre elas o diamante, a grafite, o fullereno, os CNT, as nanofibras de carbono e os flocos de grafeno, sendo que alguns têm sido utilizados em aplicações industriais.

Os CNT, descobertos por Iijima em 1991 [9], são nanoestruturas com notáveis propriedades físicas, mecânicas e químicas, como elevada resistência mecânica, elevada condutividades elétrica e térmica, razão de aspeto elevada, e baixa densidade. Os CNT são

uma forma alotrópica do carbono como o diamante, grafite ou fulerenos, composto por ligações sp^2 , onde cada átomo de carbono possui três átomos vizinhos aos quais está ligado formando assim uma macromolécula. Estas nanopartículas possuem geometria cilíndrica oca, sendo a sua parede constituída por uma rede hexagonal de átomos de carbono, podendo ser fechados por semi-esferas com estrutura semelhante à dos fulerenos. O seu diâmetro pode variar aproximadamente entre 1 nm e 5 μm e o seu comprimento situa-se normalmente na ordem dos micrões [10]. Os CNT podem ter parede única ou parede múltipla (figura 2.3). Os primeiros têm apenas uma camada de átomos de carbono, e os segundos são constituídos por várias camadas em que as estruturas cilíndricas se encontram concêntricas, normalmente separadas por uma distância de 0,35 nm e com diâmetros de 2 até 100 nm [11].

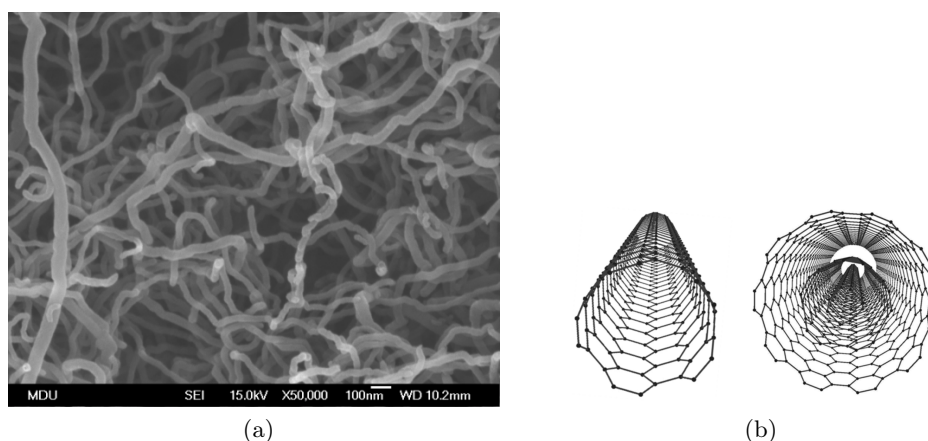


Figura 2.3: Imagens de CNT (a) microscópio eletrónico de varrimento (SEM) [12] e (b) esquemática da estrutura atómica.

Estas nanopartículas possuem uma geometria simples e uma morfologia atómica precisa, o que facilita a aferição das suas propriedades através de modelos microscópicos e macroscópicos [13]. As suas propriedades mecânicas são estimadas como tendo um módulo de elasticidade até 1 TPa e resistência à tração de 63 GPa [14]. A morfologia e as propriedades dos CNT estão fortemente relacionadas com o método segundo o qual são produzidas [15, 16]. O primeiro método que foi desenvolvido foi por descarga de arco elétrico e ablação a laser. No entanto, o que tem sido largamente utilizado é a técnica de deposição química em fase de vapor (DCV), uma vez que se consegue facilmente atingir quantidades industriais. A técnica de DCV baseia-se na redução de moléculas de carbono gasoso (metano, monóxido de carbono ou acetileno) em carbono atómico reativo, espalhando-se num substrato aquecido, revestido como um catalisador (geralmente um metal de transição como Ni, Fe, ou Co) onde se liga, e se formam os nanotubos de carbono, sendo possível obter um excelente alinhamento, assim como um elevado controlo do posicionamento em escala nanométrica, diâmetro e escala de crescimento [17].

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono elementar, em que os átomos de carbono estão dispostos numa estrutura bidimensional de "favo de mel" com comprimento de ligação carbono-carbono sp^2 hibridizada de 0,142 nm [18], como ilustrado na figura

2.4. Com um módulo de elasticidade de 1 TPa e uma resistência à tração de aproximadamente 130 GPa [19], o grafeno é o material mais resistente alguma vez medido. Estas propriedades mecânicas aliadas à sua baixa densidade, elevada razão de aspeto, elevada condutividade elétrica e a capacidade da sua matriz se ligar a outros materiais, fazem do grafeno um nanomaterial excecional no desenvolvimento de novos materiais, bem como outros materiais leves [20]. O grafeno também existe na forma de várias camadas sobrepostas, e é vulgarmente designado por nanocamadas de grafeno (GNP²). Os GNP são mais indicados para a indústria de polímeros devido ao seu baixo custo de produção quando comparado com o grafeno de uma só camada [21–23].

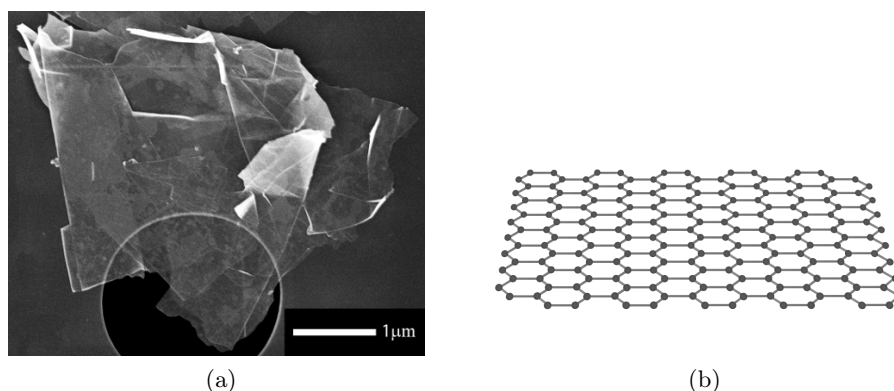


Figura 2.4: Imagens do grafeno (a) SEM [24] e (b) esquemática da estrutura atômica.

O elevado nível de rigidez e resistência do grafeno torna-o interessante para a aplicação no reforço de materiais poliméricos. A oportunidade de aplicação destes materiais é vasta, desde a produção de materiais ultra leves e super resistentes, a armazenamento de energia, sensores e biomecânica [20].

Existem diferentes métodos de produção de grafeno de alta qualidade, como a esfoliação micromecânica, o crescimento epitaxial e a DCV [25]. No entanto estes métodos são insuficientes para produzir grafeno a uma escala industrial, sendo a sintetização a partir do óxido de grafite a mais utilizada [26]. Neste método pode ser feita uma redução química do óxido de grafite, de modo a evitar imperfeições na estrutura atômica do grafeno que podem causar o deterioramento das suas propriedades [27, 28].

2.3 Nanocompósitos de matriz polimérica

Um compósito é um material que combina diferentes componentes obtendo-se um novo material com propriedades melhoradas. São materiais multifásicos formados por uma fase contínua, neste caso o polímero, e outra descontínua. A fase contínua é a responsável pela transferência de esforços e liga a fase dispersa. Exemplos de matrizes poliméricas termoendurecíveis são as resinas epóxicas e de poliéster, e no caso dos termoplásticos, nylon, policarbonato, poliestireno, acrílico ou PLA. A fase descontínua diz respeito à

²Do inglês *graphene nanoplatelets*.

partícula que é inserida na matriz e é responsável pela resistência ao esforço. Estas partículas podem desempenhar o papel de componente funcional, de reforço, ou de enchimento.

Os nanocompósitos são um subconjunto dos materiais compósitos, que apresentam propriedades únicas e um elevado potencial de desenvolvimento e aplicação. As suas principais vantagens residem na sua multifuncionalidade e na possibilidade de realizar combinações ótimas de propriedades, inatingíveis com materiais tradicionais [6]. Devido às suas características mecânicas, térmicas e físicas, os polímeros mais utilizados em FFF são o ABS e o PLA. Estes termoplásticos são também adequados para aplicações industriais, uma vez que são facilmente manipuláveis no estado de pré-fusão a baixas temperaturas, e solidificam gradualmente à medida que arrefecem, recuperando as suas propriedades iniciais [29]. Na figura 2.5 são ilustrados o processo e ciclo de vida do PLA.

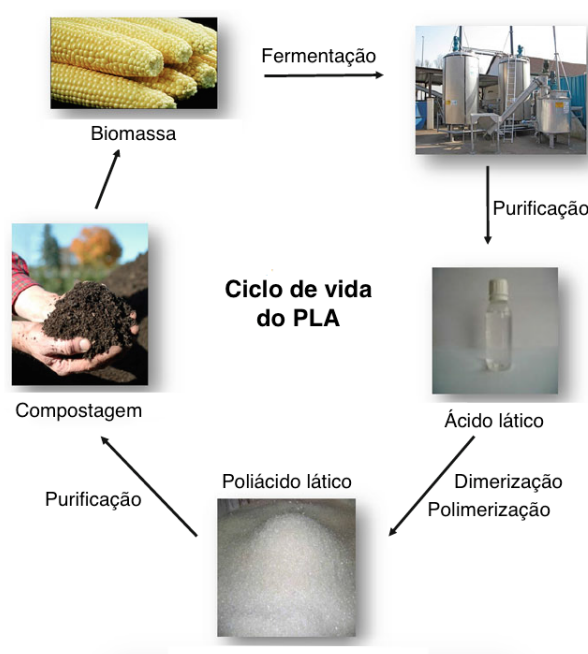


Figura 2.5: Ciclo de vida do PLA [31].

A primeira tentativa de obtenção de PLA foi efetuada por Pelouze em 1845 ao condensar ácido l-lático removendo água continuamente até obter PLA de peso molecular reduzido [30]. Atualmente é possível produzir quantidades industriais de PLA. Normalmente o seu fabrico é feito através de polimerização por abertura de anel láctico, que é um dímero do ácido láctico obtido através da fermentação do amido de milho. É possível usar diferentes tipos de matéria-prima como a cana de açúcar, batata ou milho. Este polímero, tal como outros termoplásticos pode ser processado por extrusão, injeção, moldação por sopro, termoformação ou fiação [31]. Normalmente a temperatura de fusão (T_f) é aproximadamente 175°C e a temperatura de transição vítrea (T_g) encontra-se entre os $55 - 60^{\circ}\text{C}$ [32, 33]. Entre os polímeros existentes e mais usados neste tipo de aplicações o PLA caracteriza-se por ser frágil e ter elevada rigidez, destacando-se pela sua biodegradabilidade, e ainda excelentes propriedades mecânicas que o tornam capaz de

competir com outros polímeros de engenharia, apresentando na generalidade um módulo de elasticidade entre 2 e 4 GPa, resistência à tração entre 50 e 70 MPa, e deformação de rutura de 2% a 6% [34].

Em comparação, com outros polímeros comuns como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e PET [35], as propriedades mecânicas do PLA são superiores, em particular o módulo de elasticidade, e fazem deste um bom substituto de outros polímeros em aplicações agrícolas e embalagens. Além disso o PLA possui boa processabilidade e custos de produção baixos. Com o aumento dos problemas ambientais e de sustentabilidade associados aos recursos petrolíferos, o potencial do PLA foi ampliado para a utilização a longo prazo nos setores automóvel e de eletrônica. Contudo, nestas aplicações este biopolímero possui algumas desvantagens, entre elas: baixa resistência térmica; baixa temperatura de deflexão térmica; baixa taxa de cristalização; e resistência ao impacto reduzida. Estas características prejudicam o seu uso em alguns produtos de consumo que exigem, por vezes, propriedades como resistência à oxidação e a radiações ultravioleta, boa durabilidade, condutividade elétrica e propriedades antibacterianas [28].

Uma solução que tem sido adotada ao longo dos últimos anos para reforçar o material, consiste em incorporar nanopartículas na matriz polimérica. Vários tipos têm vindo a ser utilizados para reforçar a matriz de PLA, a fim de aumentar propriedades térmicas e mecânicas. Desde o trabalho pioneiro levado a cabo pela *Toyota Central Research Laboratories* nos anos 90 [36, 37], têm sido feitas pesquisas muito satisfatórias na área dos nanocompósitos poliméricos, devido à melhoria substancial das propriedades obtidas através da utilização de baixas concentrações de nanopartículas, permitindo o design e criação de novos nanocompósitos e estruturas com propriedades mecânicas, elétricas, óticas, térmicas ou magnéticas melhoradas e impacto industrial significativo.

No processamento de nanocompósitos há a necessidade de se fazer tratamentos às nanopartículas para favorecer a interação interfacial e sua dispersão na matriz do polímero, uma vez que baixas interações dificultam a mistura do polímero fundido com os CNT. A funcionalização é um tipo de tratamento bastante comum. Wu *et al.* [38] estudaram os efeitos de diferentes tipos de funcionalização na reologia e estabilidade térmica de nanocompósitos de PLA preparados via intercalação por fusão. A funcionalização foi feita de duas maneiras diferentes: com ácido carboxílico e com hidroxilo funcionalizado. A melhor dispersão foi obtida a partir do tratamento com ácido carboxílico, porém foram observados alguns aglomerados de CNT, o que não promoveu a estabilidade térmica do PLA. Outros autores como Chrissafis *et al.* [39, 40], concluíram que a estabilidade térmica pode ser melhorada ao funcionalizar os CNT com ácido carboxílico a partir de técnicas de evaporação de solvente. Wu *et al.* [41] defenderam que os CNT funcionalizados com ácido carboxílico podem atuar como agentes nucleantes na matriz de PLA, tanto para arrefecimento, como para aquecimento. Além disso, é também explicado que a presença de CNT reduz a taxa de biodegradação do PLA.

A razão de aspeto dada pelo quociente entre a área superficial e o volume, é uma característica das nanopartículas que influencia a dispersão e distribuição na matriz polimérica. Wu *et al.* [42] estabeleceram a relação entre a razão de aspeto dos CNT e a formação de redes de percolação em nanocompósitos de PLA/CNT, e estudaram as

suas propriedades reológicas, mecânicas e elétricas. Nos seus trabalhos incorporaram na matriz de PLA CNT de elevada e reduzida razão de aspeto funcionalizados com ácido carboxílico, variando as concentrações e utilizando a técnica de mistura por fusão a uma temperatura de 170°C. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que, os nanocompósitos que continham CNT de elevada razão de aspeto apresentaram maior módulo de elasticidade, devido à boa dispersão e distribuição das nanopartículas. Este resultado foi justificado pela elevada razão de aspeto dos CNT, que levou à formação de uma rede de percolação mais compacta, tal como ilustrado na figura 2.6.

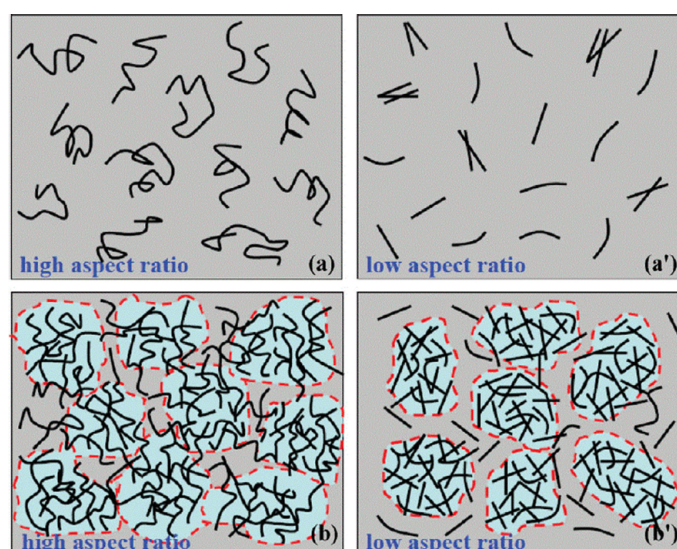


Figura 2.6: Esquema de dispersão dos CNT de elevada e reduzida razão de aspeto para baixas concentrações (a e a') e elevadas concentrações (b e b') [42].

Rathnakar [43] constatou que para melhorar as propriedades dos materiais através da adição de nanopartículas existem dois obstáculos principais: as ligações interfaciais e a dispersão individual de cada CNT na matriz polimérica. Na literatura, é possível verificar que os métodos utilizados para assegurar a dispersão uniforme das nanopartículas na matriz polimérica não são ainda os melhores, o que tem levado a uma procura exaustiva de melhores soluções.

Abdal-hay *et al.* [44] recomendaram que na preparação de nanocompósitos seja feita prensagem a quente e tratamento de ultrassons, para favorecer a homogeneização da dispersão das nanopartículas na matriz. Com a prensagem a quente é possível obter bons resultados ao nível da dispersão, uma vez que as tensões são aplicadas uniformemente ao longo de todo o volume do nanocompósito, enquanto a sonicação promove a distribuição ao introduzir energia localmente. Assim as interações entre os CNT e as moléculas poliméricas aumentam, resultando numa mistura mais eficiente. Estes autores estudaram a influência do processo de fabrico de nanocompósitos nas propriedades mecânicas, interações moleculares e propriedades térmicas de compósitos de PLA/CNT. As concentrações de CNT foram variadas entre 0,5 e 3,0%, em massa, e os compósitos preparados através de uma mistura de CNT com uma solução de ácido poliláctico e diclorometano (PLA-DCM), usando a técnica de agitação magnética durante um período de aproximadamente 24 horas. Em seguida, foi feita a mistura a 300 rpm durante 10 min

e posteriormente colocadas num molde e secas por vácuo. Por fim, foi feita prensagem a quente (5 toneladas a 170°C). Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do nanocompósito estão fortemente ligadas à dispersão das nanopartículas na matriz e também à técnica implementada para o seu controlo, uma vez que, numa boa dispersão existe maior área superficial disponível para estabelecer as ligações na matriz polimérica. Foi possível verificar que para baixas concentrações (0,5 wt.%³) as nanopartículas possuíam uma distribuição homogênea, e foram observadas pequenas aglomerações com uma concentração de 3 wt.%, como se pode observar na figura 2.7. Em termos de propriedades térmicas foram comparados PLA puro com os nanocompósitos PLA/CNT, tendo sido visível uma ligeira redução da temperatura de fusão e da temperatura de transição vítrea, tendo o nanocompósito mostrado uma taxa de cristalização mais baixa. A elevada condutividade térmica dos nanotubos de carbono pode desencadear elevada temperatura localizada, contribuindo para a degradação precoce das moléculas de PLA, que se encontram nestas zonas de maior concentração. Em termos de propriedades mecânicas os resultados (tabela 2.1) evidenciam o aumento da resistência à tração e módulo de Young para as concentrações de 0,5 wt.% e 1,5 wt.%. Verificou-se também que a rigidez aumenta em 38,4% para uma concentração de 0,5 wt.% e 53,4% para uma concentração 1,5 wt.%.

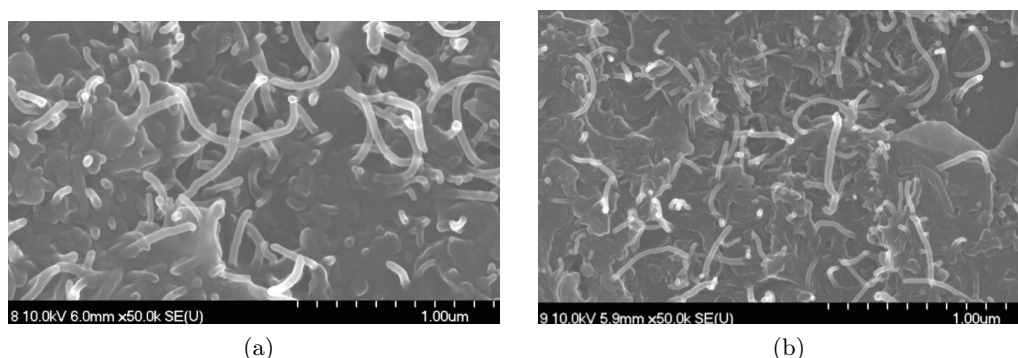


Figura 2.7: Imagens de microscópio eletrónico de varrimento com emissão de campo (FESEM) da dispersão dos CNT (a) PLA + 0,5 wt.% CNT (b) PLA + 3,0 wt.% CNT [44].

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PLA/CNT [44].

wt.% de CNT	Resistência à tração [MPa]	Módulo de Young [GPa]
0	50,52 ± 3,4	1,72 ± 0,25
0,5	65,75 ± 6,1	2,38 ± 0,47
1,5	57,23 ± 4,5	2,64 ± 0,34

³Do inglês *weight percentage*, concentração ou percentagem em massa.

Existem outros métodos de preparação de nanocompósitos que têm sido investigados e comparados como a evaporação de solvente, polimerização *in situ* e mistura por fusão [39,40,45]. O método de mistura por fusão trata-se do método mais simples e direto, no entanto, devido à reduzida solubilidade dos CNT nos solventes orgânicos de PLA, muitos investigadores defendem que a superfície dos CNT exige modificações químicas através de processos de oxidação antes da mistura por fusão, exceto para experiências com poucos ensaios. Da literatura regista-se que a maior parte dos nanocompósitos de PLA/grafeno ou CNT foram preparados através de polimerização *in situ* e mistura por solução, e em poucos estudos foi utilizada mistura por fusão. Isto acontece, porque a técnica de mistura por fusão é prejudicada, pela capacidade em obter boas dispersões, especialmente quando se tratam de concentrações mais elevadas, devido ao aumento da viscosidade dos compósitos [46]. Contudo, a polimerização *in situ* e mistura por solução exigem procedimentos mais extensos e grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos, o que torna estes métodos pouco convenientes para aplicações industriais. Assim a mistura por fusão pode ser considerada um método mais económico e simples, com vista a ser passível de aplicar futuramente na indústria. Esta técnica consiste em aplicar uma elevada temperatura, normalmente superior à temperatura de fusão do polímero, e aplicar tensões de corte na mistura, para assim promover a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, não necessitando da utilização de solventes tóxicos. Outra desvantagem deste processo reside na suscetibilidade de fletir ou comprimir as nanopartículas e a cadeia polimérica durante a mistura, devido às elevadas tensões de corte aplicadas. Este fenómeno causa a redução da razão de aspeto das nanopartículas, e diminui o tamanho da cadeia molecular do polímero [47].

Villmow *et al.* [48] estudaram a influência das condições da mistura por fusão nas medidas de dispersão dos CNT na matriz de PLA usando também o processo de extrusão. O desafio passou por obter uma distribuição adequada de CNT na matriz polimérica, e assim atingir limiares de percolação com baixas concentrações de nanopartículas, combinados com elevado desempenho mecânico. A fim de promover a dispersão de CNT foram preparadas misturas de PLA com altas concentrações de CNT (de 13 a 94 wt.%), e posteriormente redispersadas numa matriz de PLA para uma concentração final de 0,75 wt.% de CNT. Foram testadas diferentes velocidades de rotação, perfis de fuso e temperatura. Os resultados obtidos mostraram uma predominância da mistura inicial, e a melhor dispersão foi obtida com uma velocidade de rotação de 500 rpm.

Chin-San Wu *et al.* [49] prepararam e estudaram os efeitos da adição de CNT a uma matriz de PLA. Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura por fusão a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 190°C durante 15 min. Foram observados alguns aglomerados de nanopartículas para concentrações superiores a 1 wt.%. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.2. Com o aumento da concentração de CNT, os autores verificaram um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g), e uma diminuição da temperatura de fusão (T_f). A temperatura inicial de degradação (TID) também aumentou com a concentração de CNT, já que estes apresentam uma temperatura de degradação muito superior. Como já referido na literatura [50], os CNT têm a capacidade de aumentar a estabilidade térmica de certos polímeros, como o polipropileno, ao criar um efeito de barreira física e impedir o transporte de produtos de decomposição na matriz polimérica. Em termos de propriedades mecânicas, é possível observar que

a resistência à tração aumenta gradualmente à medida que a concentração de nanopartículas aumenta, sendo visível um aligeiramento deste crescimento a partir de 1 wt.%. Este fenómeno foi justificado pela agregação das nanopartículas, porém o aumento desta propriedade é pouco significativo, devido à reduzida força interfacial entre a matriz de PLA e os CNT. Os resultados foram ainda comparados com nanocompósitos de CNT oxigenados com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), e PLA com ácido acrílico (PLA-g-AA). Foram obtidos melhores resultados a nível de propriedades térmicas e mecânicas, e ainda uma melhor distribuição das nanopartículas na matriz polimérica, o que evidenciou a importância da eficiência das ligações químicas entre os compostos.

Tabela 2.2: Propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PLA/CNT [49].

wt.% CNT	T_g [°C]	T_f [°C]	TID [°C]	Resistência à tração [MPa]
0	57,8	160,5	273	$52,3 \pm 0,7$
0,5	58,5	159,3	280	$53,6 \pm 1,1$
1,0	59,6	158,2	301	$55,1 \pm 1,2$
2,0	60,5	157,3	318	$56,0 \pm 1,3$
3,0	61,3	156,5	335	$56,5 \pm 1,2$

Yoon *et al.* [51] prepararam nanocompósitos de PLA/CNT, sendo os CNT funcionalizados. Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura por solução com concentrações de 1,0 wt.%, e verificou-se um aumento do módulo de elasticidade de 1928 ± 156 [MPa] para 2009 ± 251 [MPa], e da resistência à tração de $49,3 \pm 2,2$ [MPa] para $53,6 \pm 4,2$ [MPa]. Kuan *et al.* [52] desenvolveram nanocompósitos de CNT funcionalizados com anidrido maléico, acetona e tetraidrofurano (THF) e dois tipos de PLA: elevada e reduzida cristalinidade (HC-PLA e LC-PLA respetivamente). A produção dos nanocompósitos foi feita através de um fuso extrusor com concentração de 0,5 wt.% de CNT. Os resultados apresentados mostraram um ligeiro aumento da resistência à tração do nanocompósito de HC-PLA/CNT de 60 para 63,5 MPa (aumento de 5,8%) e de 59,9 para 68,5 MPa (aumento de 14,4%) para o nanocompósito de LC-PLA/CNT, tendo sido defendido que o nanocompósito de LC-PLA/CNT apresentou valores superiores, devido a uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz, o que por sua vez melhorou as ligações interfaciais. Ainda foi desenvolvido um nanocompósito de LC-PLA/CNT com uma concentração de 4 wt.% de CNT, e foi observado um aumento na resistência à tração de 59,9 para 76,2 MPa (27,2%) e resistência à flexão de 102,3 para 120,2 MPa (aumento de 17,5%).

Na área de produção de nanocompósitos para a aplicação na tecnologia FFF, Postiglione *et al.* [53] estudaram o comportamento reológico de nanocompósitos de PLA/CNT, e sua influência no processo de extrusão, através da análise das tensões de corte causadas no polímero fundido quando este atravessa a cabeça extrusora. Foi referido que a dispersão das nanopartículas pode influenciar o processo de deposição de material fundido caso se formem agregados, podendo levar ao congestionamento do bico, para além de influenciar a maneira como o material flui quando é extrudido. Concluiu-se que o nanocompósito apresentava um comportamento pseudoplástico, caracterizado por uma

diminuição da viscosidade com um aumento das tensões de corte. O comportamento reológico pseudoplástico é altamente desejável no contexto do fabrico por filamento fundido, uma vez que melhora a processabilidade do nanocompósito quando este atravessa a cabeça extrusora, na qual são causadas elevadas tensões de corte, devido à diminuição da viscosidade do material. Os autores verificaram que a viscosidade aumentou com a adição dos CNT, mas não prejudicou o processamento do material em FFF.

Guo *et al.* [54] criaram um novo conceito de sensor, produzido a partir de FFF, de geometria helicoidal com um nanocompósito de PLA/CNT, atingindo o limiar de percolação com apenas uma concentração de 0,3 wt.% de CNT. O nanocompósito produzido através de mistura por solução apresentou comportamento pseudoplástico e um aumento da viscosidade em cerca de 40% em comparação com o PLA puro, para uma concentração de 5,0 wt.%. As alterações verificadas facilitam o fabrico das estruturas, bem como produzem filamentos mais rígidos utilizando uma cabeça extrusora com um diâmetro interior de 150 μm . Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, uma vez que não só se atingiu boa condutividade elétrica, mas também se obteve uma estrutura leve, compacta e de boa resistência mecânica, o que se enquadra nos objetivos de dispositivos de baixo consumo como os sensores. O aspeto final pode ser observado na figura 2.8.

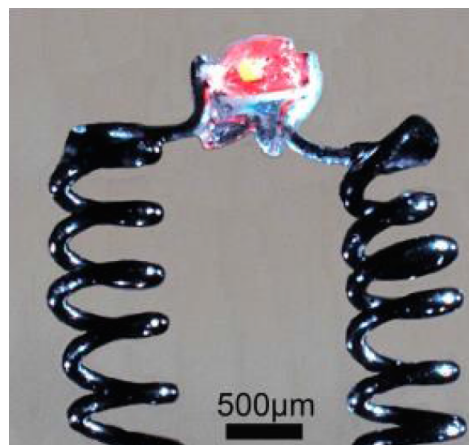


Figura 2.8: Imagem de dois sensores helicoidais a suportar um LED [54].

Bertholdi *et al.* [55] avaliaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de CNT de parede múltipla e poli(l-ácido láctico) (PLLA). O PLLA é outra forma do PLA, que resulta da polimerização do ácido l-láctico, com propriedades térmicas e mecânicas idênticas. As propriedades mecânicas foram testadas através de ensaios de nanoindentação, tendo mostrado que houve uma tendência de aumento da dureza com a inclusão de CNT, porém estas variações não foram significativas. O mesmo se verificou quando avaliaram o módulo de elasticidade, uma vez que houve apenas um ligeiro aumento para uma concentração de 0,25 wt.% de CNT, e um aumento ainda menor para uma concentração de 0,5 wt.%.

Uma outra partícula com especial interesse, além dos CNT, é o grafeno devido às suas propriedades referidas anteriormente. Kim *et al.* [56] estudaram e investigaram a morfologia, estrutura, estabilidade térmica e propriedades mecânicas e elétricas de nanocompósitos de PLA e grafeno obtido através da esfoliação da grafite, usando a técnica de intercalação por fusão a temperaturas entre os 175 e 200°C. As placas de grafeno de 15 nm de espessura foram tratadas com ácido sulfúrico, e foi observada uma dispersão homogênea das nanopartículas de grafeno na matriz do PLA. Com uma concentração de grafeno de 3 wt.% a temperatura de degradação e módulo de Young aumentaram substancialmente.

Chiang *et al.* [57] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de PLA/grafeno de camada múltipla, e PLA/óxido de grafeno reduzido com concentrações de 0,3 wt.%, obtidos através de mistura por fusão, a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de 170°C durante 10 minutos. Posteriormente, foi feita prensagem a quente em placas de 1 mm de espessura a 165°C durante 10 min, a uma pressão de 110 kg·cm⁻². Os autores defenderam que os principais fatores que influenciaram as propriedades mecânicas foram a distribuição das nanopartículas na matriz de PLA, a interação interfacial entre as nanopartículas e a matriz polimérica, e o comportamento de cristalização dos nanocompósitos.

Na caracterização das propriedades mecânicas observaram-se aumentos significativos com baixas concentrações de grafeno (<1,0 wt.%), e verificaram que a concentração que produziu melhores resultados foi de 0,3 wt.%. O PLA detinha uma resistência à tração de 57,98 MPa, módulo de elasticidade de 1136 MPa e deformação de rutura de 5,4%. A resistência à tração aumentou com a adição de óxido de grafeno reduzido para $61,34 \pm 0,85$ [MPa], que comparativamente ao grafeno foi 3% superior. Esta diferença foi justificada pela maior razão de aspeto, melhor dispersão, e melhor transferência interfacial das tensões do óxido de grafeno reduzido em comparação com grafeno, que segundo Li *et al.* [58], proporciona uma distribuição mais uniforme das tensões, minimizando os pontos de concentração de tensões. O óxido de grafeno reduzido mostrou ter grande impacto na deformação de rutura apresentando um aumento de 261,8% em relação ao nanocompósito de grafeno. Como o aumento da deformação de rutura é inversamente proporcional ao módulo de elasticidade, verificou-se uma redução de 11,4% do módulo de elasticidade no nanocompósito de óxido de grafeno reduzido, em comparação com o grafeno.

Em termos de propriedades térmicas verificou-se um aumento das temperaturas de decomposição média e máxima para o nanocompósito de grafeno (0,5°C e 2,8°C), e para o nanocompósito de óxido de grafeno reduzido (10,5°C e 8,6°C). Com a incorporação de óxido de grafeno reduzido foi verificado também um aumento da estabilidade térmica, uma vez que a presença deste elemento na matriz polimérica impede a emissão de pequenas moléculas gasosas durante a degradação térmica, formando uma camada carbonizada, que interrompe o fornecimento de oxigénio, concluindo assim que o óxido de grafeno, tal como verificado nos nanocompósitos de CNT, promove a estabilidade térmica do polímero ao desfavorecer a degradação térmica do PLA [59]. Na figura 2.9 é possível observar uma imagem SEM do nanocompósito de PLA/grafeno.

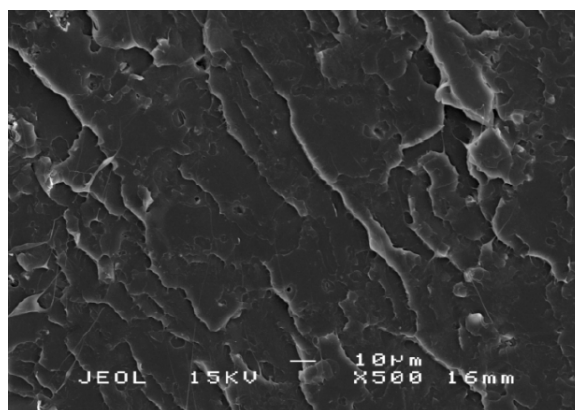


Figura 2.9: Imagem SEM de PLA + 0,3 wt.% grafeno [57].

Bao *et al.* [60] prepararam nanocompósitos de PLA/grafeno através da técnica de mistura por fusão. Estes autores obtiveram um nanocompósito com propriedades melhoradas, como a cristalinidade, a taxa de cristalização, propriedades mecânicas, a condutividade elétrica e a resistência térmica, tendo obtido um limiar de percolação para uma concentração de apenas 0,08 wt.%. Este resultado destacou-se por se ter obtido o limiar de percolação com a mais baixa concentração de grafeno. As condições de mistura usadas foram de 175°C a 60 rpm durante 8 minutos, e ainda foi feita prensagem a quente. Os resultados mostraram que houve um aumento da cristalinidade e da taxa de cristalização do PLA devido ao efeito de nucleação causado pelo grafeno. A resistência à tração aumentou 35%, até concentrações de 0,08 wt.%, e diminuiu para concentrações superiores a 0,1 wt.%. Verificaram que quando o teor de grafeno é baixo, as temperaturas de degradação diminuem, e para concentrações superiores a 2,0%, a temperatura de degradação e inflamabilidade são menores comparadas com o PLA puro, o que pode ser justificado pela elevada condutividade térmica do grafeno e pelo efeito de barreira de massa.

Tong *et al.* [61] estudaram as propriedades de nanocompósitos de PLA/grafeno, preparados através de mistura por solução. Para isso, utilizou grafeno reduzido termicamente, PLA sintetizado com pireno e PLA puro. As concentrações de nanopartículas usadas foram de 0,25 wt.%. No nanocompósito de PLA/grafeno não foram observados aglomerados significativos de nanopartículas, no entanto, não se verificou uma distribuição uniforme. O PLA puro possuía uma resistência à tração de $64,1 \pm 3,1$ [MPa] e alongação na rutura de $8,1 \pm 0,7$ [%]. No nanocompósito de PLA/grafeno a resistência à tração aumentou para $69,6 \pm 2,6$ [MPa] e a alongação na rutura diminuiu para $4,3 \pm 0,5$ [%]. No caso do nanocompósito de grafeno/PLA funcionalizado com pireno verificou-se uma boa dispersão das nanopartículas e obtiveram-se resultados surpreendentes com uma resistência à tração de $78,8 \pm 3,4$ [MPa] e uma alongação na rutura de $6,2 \pm 0,8$ [%]. Em termos de propriedades térmicas, mostraram uma estrutura de cristalização do PLA menos perfeita, e a temperatura de degradação inicial do nanocompósito de PLA/grafeno (274,0°C) foi inferior à do PLA puro (306,2°C), o que pode ser justificado pela boa condutividade térmica do grafeno e pela cristalização menos perfeita. No entanto, a temperatura máxima de degradação aumentou de 327,9°C para 360,1°C, o que é uma consequência do efeito de barreira mássica causada pelas nanocamadas do

grafeno. No caso do nanocompósito de grafeno/PLA funcionalizado com pireno, a temperatura inicial de degradação diminuiu ligeiramente ($304,7^{\circ}\text{C}$) e a temperatura máxima de degradação aumentou para $352,7^{\circ}\text{C}$ em relação ao PLA puro.

A investigação no campo da produção de nanocompósitos PLA/grafeno direcionado para o processo FFF é ainda muito escassa. Um dos primeiros trabalhos nesta área foi feito por Wei *et al.* [62], que prepararam um nanocompósito de PLA/grafeno com uma concentração de 0,8 wt.% de grafeno, e também ABS/grafeno de diferentes concentrações, estudando os seus efeitos na impressão 3D. Para preparar os nanocompósitos fizeram um redução de óxido de grafite com hidrazina, e uma mistura através de um homogenizador de uma solução de placas de óxido de grafite e PLA em metilpirrolidona (NMP). Em seguida o nanocompósito foi extrudido num filamento de 1,75 mm de diâmetro, e testado no processo FFF com um bico de 0,4 mm de diâmetro. Concluíram que a homogeneidade da dispersão das nanopartículas afeta diretamente a processabilidade do material. Verificaram igualmente que os vazios criados entre os filamentos agregados após a deposição do material fundido, como ilustrado na figura 2.10, podem afetar as propriedades físicas do material [63]. Foi evidenciado que, parâmetros como a temperatura do bico, da câmara de fusão, e da plataforma, são essenciais para favorecer uma impressão suave, e sem falhas estruturais. A temperatura de transição vítrea do PLA aumentou ligeiramente, o que justificaram como sendo causado pelo grafeno, pois as nanopartículas restringem a mobilidade segmentar das cadeias do PLA na proximidade do grafeno, o que leva a um aumento do ponto de fusão dos materiais amorfos [64,65].

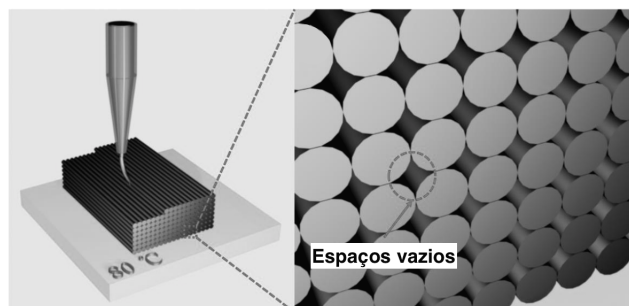


Figura 2.10: Formação dos espaços vazios no processo FFF [62].

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo encontram-se delineadas as descrições dos procedimentos experimentais usadas ao longo da dissertação. Os passos de cada método e técnicas são traçados ao pormenor, bem como os materiais, equipamentos utilizados e os cálculos necessários para a determinação das propriedades.

3.1 Materiais

O termoplástico utilizado para o presente trabalho experimental foi o PLA e caracteriza-se por uma densidade de $1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, temperatura de fusão entre 145 e 160°C , e uma temperatura de degradação de 250°C . Como nanopartículas de reforço a adicionar à matriz polimérica do PLA foram utilizados dois tipos de nanopartículas de carbono, com diferentes geometrias: os nanotubos de carbono (CNT) e o grafeno.

Os CNT utilizados possuem densidade de $2,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, diâmetros entre 20 e 40 nm e um comprimento na gama de 1 e $2 \mu\text{m}$, são de parede múltipla, e foram funcionalizados através de um tratamento com ácido, de modo a favorecer a ligação química entre as nanopartículas e a matriz polimérica [66]. O grafeno utilizado possui entre 3 e 8 camadas e é caracterizado por uma espessura inferior a 3 nm , dimensões laterais entre 2 e $8 \mu\text{m}$, por um ponto de fusão de $3652 - 3697^\circ\text{C}$, e uma densidade de $2,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.2 Nanocompósitos

3.2.1 Mistura por fusão

Como já referido, as técnicas mais comuns no processamento de nanocompósitos de matriz polimérica são a mistura por solução, mistura por fusão e polimerização *in situ* [67–69]. A técnica usada nesta dissertação foi a mistura por fusão, que é mais prática e versátil, e mais adequada quando se pensa em implementação industrial.

O processo foi efetuado numa misturadora *Brabender Plastograph EC* (figura 3.1 (a)), que tem uma capacidade de processamento de 20 cm^3 de material (figura 3.1 (b)). As

nanopartículas foram secas num forno a 100°C durante 24 horas, a fim de remover a humidade. As condições de mistura utilizadas foram: velocidade de 50 rpm, a uma temperatura de 190°C, durante 8 minutos. A temperatura escolhida é superior ao ponto de fusão (145 – 160°C), de modo a permitir que o polímero se encontre num estado adequado para a mistura, e favorecer inclusão das nanopartículas na sua matriz. Posteriormente, o nanocompósito obtido foi cortado em péletes, para posterior injeção.

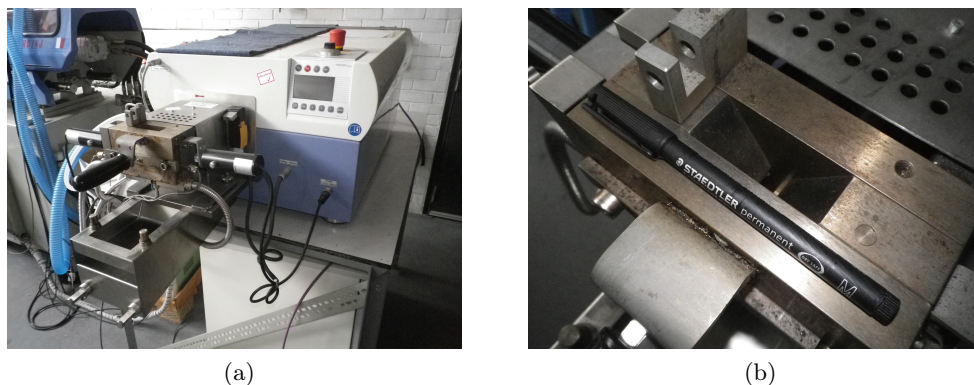


Figura 3.1: (a) Misturadora *Brabender Plastograph EC* e (b) câmara de fusão.

Foram preparados nanocompósitos com os dois tipos de nanopartículas e diferentes concentrações volúmicas. Na tabela 3.1 estão apresentadas as amostras preparadas. De referir que, para comparação, foi preparada uma amostra de PLA que sofreu o mesmo processo de mistura (PLA mix).

Tabela 3.1: Amostras preparadas.

	Nanopartícula	% volúmica
PLA Puro	—	—
PLA Mix	—	—
P0,5C	CNT	0,5
P1C	CNT	1,0
P1,5C	CNT	1,5
P3C	CNT	3,0
P0,5G	grafeno	0,5
P1G	grafeno	1,0
P1,5G	grafeno	1,5

3.2.2 Injeção de provetes

Após o processo de mistura, os nanocompósitos foram injetados numa Haake Minijet II da *Thermo Fisher Scientific* (figura 3.2 (a)), e com o molde utilizado foi possível obter provetes com as dimensões representadas na figura 3.3. As condições usadas foram as seguintes: pressão de injeção 750 bar, durante 10s e uma temperatura do molde a 90°C

e temperatura do cilindro de 190°C. Posteriormente foi aplicada uma pressão de compactação de 600 bar durante 5s. Na figura 3.4 estão apresentados os provetes produzidos.

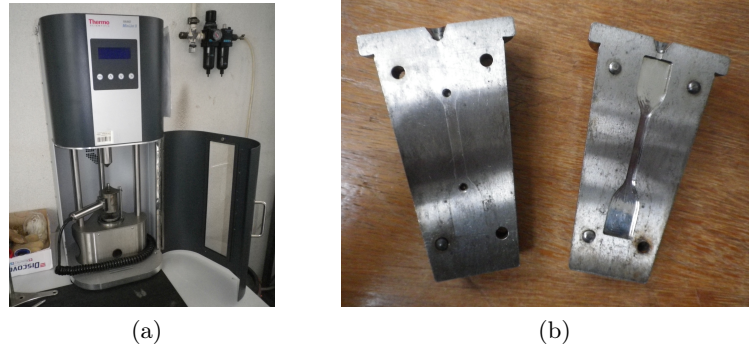


Figura 3.2: Equipamentos utilizados na produção dos provetes: (a) Injetora Haake Minijet II e (b) molde.

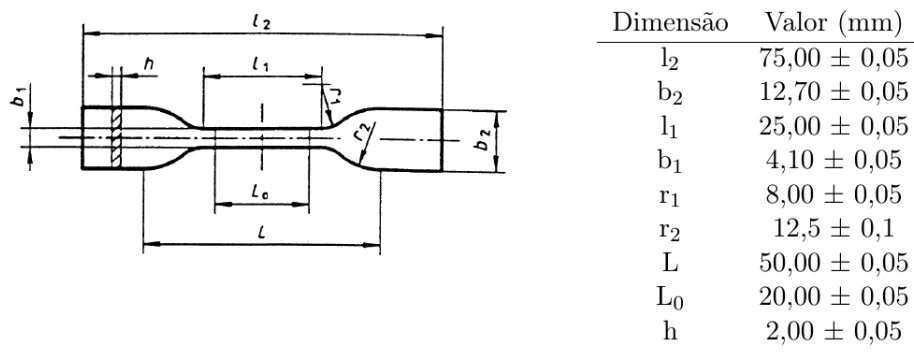


Figura 3.3: Desenho técnico do provete usado e suas dimensões [70].

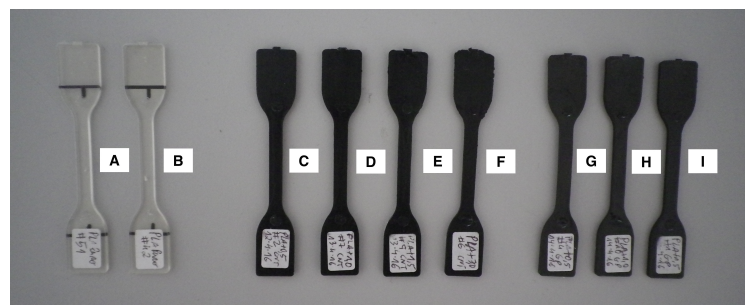


Figura 3.4: Amostras: (A) PLA puro (B) PLA Mix (C) P0,5C (D) P1C (E) P1,5C (F) P3C (G) P0,5G (H) P1G (I) P1,5G.

3.2.3 Extrusão de filamento

A extrusora utilizada foi uma *ExtrusionBot* (figura 3.5 (a)), que é tipicamente usada na extrusão de filamentos para fabrico por filamento fundido, e portanto mais indicada para o processamento de PLA. A extrusão foi feita a uma temperatura de 190°C. No entanto foi necessário adaptar a temperatura no caso dos nanocompósitos com fluidez mais elevada, para permitir que a velocidade de extrusão fosse igual para todos, e assim obter com maior precisão as dimensões dos vários filamentos. Durante a extrusão, foi tomado especial cuidado em obter um filamento com diâmetro constante e sem curvaturas. O melhor método para produção dos filamentos, tendo em conta o equipamento disponível, foi extrudir pequenas porções de fio (entre 10 e 20 cm), na vertical, fazendo o fio apenas sofrer ação do peso próprio. Na figura 3.5 (b) é possível observar alguns dos filamentos obtidos.

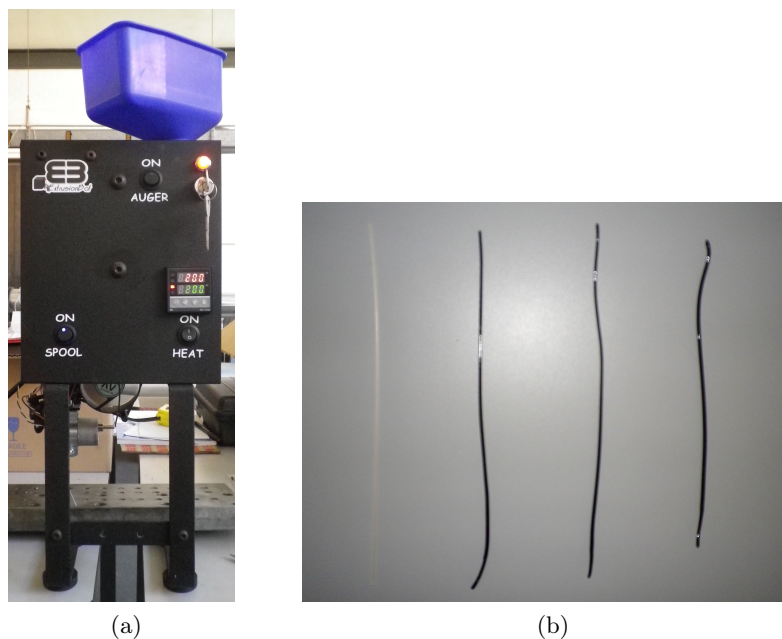


Figura 3.5: (a) Extrusora *ExtrusionBot* (b) filamentos produzidos.

3.3 Caracterização experimental

3.3.1 Ensaio de tração

Provetes

Para estudar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados, foram realizados ensaios de tração, que estão em conformidade com a norma ASTM D638-10 (equivalente a ISO 527) [70, 71]. Estes métodos são próprios para polímeros reforçados ou não reforçados. Para a realização dos ensaios de tração foi utilizada a máquina universal *Shimadzu Autograph AGS-X* (figura 3.6 (a)) tendo-se utilizado um vídeo-extensómetro (figura 3.6 (b)) para a determinação do deslocamento. Para cada nanocompósito foram

realizados 5 ensaios e para o PLA puro 20 ensaios.

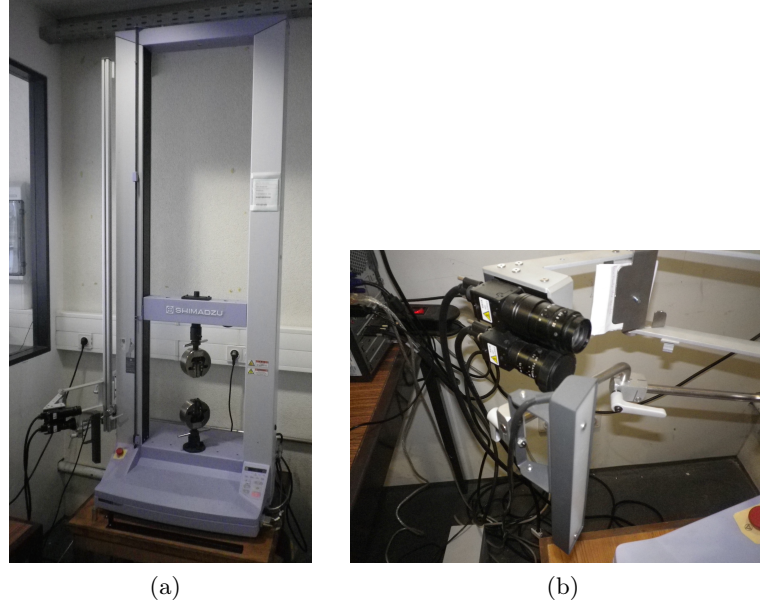


Figura 3.6: Equipamentos usados nos ensaios de tração (a) Máquina universal de testes de tração *Shimadzu Autograph AGS-X 10kN* (b) Vídeo-extensômetro.

Os parâmetros mais relevantes a determinar para aferir as propriedades mecânicas, e de interesse para engenharia são: a resistência à tração (σ_{\max}), dada pela expressão 3.1, onde F é a força medida em Newton e A a área da secção transversal do comprimento de calibre em mm^2 ; a deformação, que é dada pela equação 3.2, que é adimensional ou também pode ser representada em percentagem, onde L_0 é o comprimento de calibre em mm (segundo a norma é aproximadamente 20 mm) e ΔL_0 é a variação da distância entre os limites do comprimento de calibre; módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young, dado pela equação 3.3, onde σ_1 é o valor da tensão em pascal correspondente ao valor de deformação $\varepsilon_1 = 0,05\%$ e σ_2 é o valor da tensão em pascal correspondente ao valor de deformação $\varepsilon_2 = 0,0025\%$. Ainda foi determinada a tensão de rutura (σ_{rutura}), dada pelo coeficiente entre a tensão e a área da secção transversal do provete, no instante em que o material atinge a rutura.

$$\sigma_{\max} = \frac{F}{A} \quad [\text{MPa}] \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = 100 \times \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad [\%] \quad (3.2)$$

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad [\text{MPa}] \quad (3.3)$$

A variação da distância entre os limites do comprimento de calibre é medida através do vídeo-extensómetro. Para isso, os limites são marcados, de modo a que o software associado ao vídeo-extensómetro reconheça estes pontos, e registe o deslocamento ao longo do teste. No final de uma série de testes deve ser determinada a média aritmética dos valores obtidos e o desvio padrão, segundo a equação 3.4, onde s é desvio padrão, X o valor de uma observação, n o número observações e \bar{X} a média aritmética das observações.

$$s = \sqrt{\frac{\sum X^2 - n\bar{X}^2}{n - 1}} \quad (3.4)$$

Filamentos

Foram realizados ensaios de tração para os provetes injetados e também para amostras em fio extrudido, uma vez que as propriedades mecânicas dos filamentos dependem muito dos métodos usados nos testes. O teste mais adequado para este caso é descrito pela norma ASTM D3379 [72], que é tipicamente usado para medir a resistência à tração e módulo de Young de filamentos com propriedades mecânicas elevadas. Estas propriedades são úteis para avaliar o desempenho de novos materiais, e também para usar como termo de comparação das propriedades obtidas nos ensaios de tração a provetes, para assim estudar a conservação das propriedades mecânicas, e até que ponto o processo de extrusão pode influenciar a coesão do material.

Existe um especial cuidado, que deve ser tido em conta para os ensaios de tração do filamento. As pinças da máquina universal de ensaios, ao segurar o filamento induzem tensões elevadas, podendo levar a que este atinja a rutura prematuramente na região de aperto. Segundo a norma ASTM D3379 [72], para contrariar este efeito, e acondicionar corretamente o filamento, deve ser usada uma folha de papel ou de plástico, para precaver o desalinhamento do filamento, e proporcionar melhor aderência entre o filamento e as garras. Para juntar a folha e o filamento pode ser usado fita adesiva. No centro da folha deve ser feito um rasgo de dimensão igual ao comprimento de calibre, tal como ilustrado na figura 3.7, que deve ser cortado pelo centro após a colocação na máquina (figura 3.8).

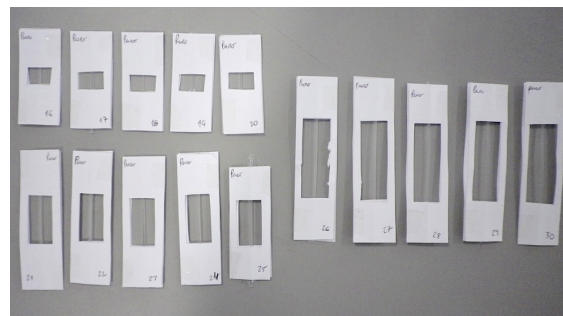


Figura 3.7: Amostras de filamento de PLA com diferentes comprimentos de calibre.

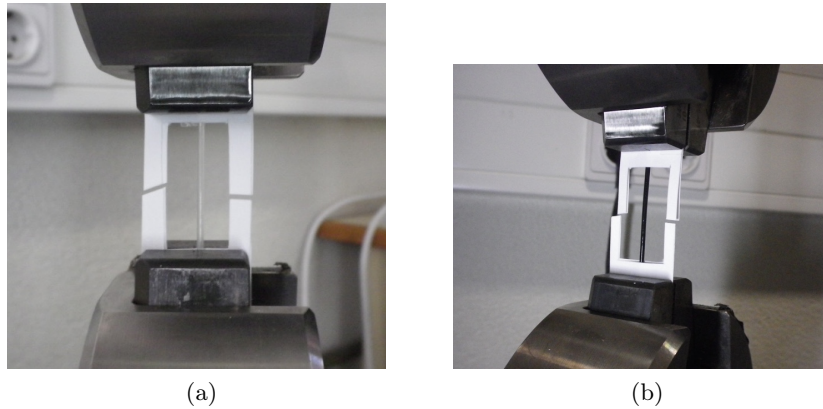


Figura 3.8: (a) Filamento de PLA antes do ensaio de tração (b) filamento de P0,5C antes do ensaio de tração.

A velocidade a ser usada deve ser tal que a amostra atinja a rutura num intervalo de tempo de aproximadamente um minuto. Para determinar o valor de velocidade ideal, foram feitos vários ensaios com velocidades diferentes, até se aferir um valor para o qual a amostra atingisse a rutura no intervalo de tempo desejado. A velocidade utilizada em todos os testes foi de 2 mm/min.

Para cada amostra calculou-se a resistência à tração dada pela expressão 3.5, onde F_{max} é a força máxima aplicada no filamento durante o ensaio e A a área de secção transversal.

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \quad [\text{MPa}] \quad (3.5)$$

O módulo de elasticidade (E) foi calculado em 3 passos [73] . Em primeiro lugar foram feitos ensaios com 4 comprimentos de calibre diferentes a amostras de PLA puro: 10 mm, 30 mm, 50 mm e 70 mm. Nestes ensaios obteve-se a curva de força em função do deslocamento, e em seguida determinou-se o declive para o regime elástico, correspondente a 20% e 40% da força máxima obtida em cada ensaio. Depois foi calculada a deformabilidade (C_a) da amostra. A deformabilidade é o inverso da rigidez, e é dada pela expressão 3.6, onde D é o deslocamento sofrido pelo material no ensaio de tração em mm, e F a força aplicada sobre o filamento.

$$C_a = \frac{D}{F} \quad [\text{mm/N}] \quad (3.6)$$

Conhecido o valor de C_a para cada amostra, com comprimentos diferentes, esboçou-se o gráfico de C_a em função dos vários comprimentos de calibre usados, e traçou-se sobre os pontos registados a linha de tendência, através do método de regressão linear. A recta obtida é dada pela equação 3.7, onde a variável independente é o comprimento

de calibre L , a variável dependente é a deformabilidade da amostra C_a e o declive é dado por $1/(E \cdot A)$, onde E é o módulo de elasticidade da amostra e A a área da secção. A intersecção com o eixo yy define o valor da deformabilidade do equipamento (C_s). Tendo C_a e C_s é possível obter a deformabilidade verdadeira C , dada pela equação 3.8.

$$C_a = \frac{1}{E \cdot A} \cdot L + C_s \quad [\text{mm/N}] \quad (3.7)$$

$$C = C_a - C_s \quad [\text{mm/N}] \quad (3.8)$$

Por fim, determinou-se o valor do módulo de elasticidade através da equação 3.9, onde L é o comprimento de calibre da amostra em mm, C a deformabilidade verdadeira em mm/N e A a área da secção do filamento em mm².

$$E = \frac{L}{C \cdot A} \quad [\text{MPa}] \quad (3.9)$$

Assim foi possível determinar duas propriedades mecânicas dos filamentos e aferir a influência da alteração da forma geométrica para fio. Para estudar a resistência mecânica de cada tipo de filamento foram usadas curvas de tensão e deformação. Foi também calculada a deformação de rutura, que apesar de não existir nenhuma técnica para o seu cálculo na norma, foi determinada medindo o valor de deformação no instante antes do material atingir a rutura, sendo mais um parâmetro a usar como termo de comparação, e também mais uma propriedade para estudar a resistência do material.

3.3.2 Índices de fluidez

O índice de fluidez de um material, vulgarmente designado *Melt Flow Index* (MFI), mede a massa de um material termoplástico fundido, que flui através de uma feira por ação da gravidade, operando sobre condições específicas de temperatura, carga aplicada, pressão e diâmetro da feira, e é definido em gramas por 10 minutos. O método para a determinação desta propriedade segue as normas ASTM D1238 ou ISO 1133 [74]. O índice de fluidez é uma propriedade inversamente proporcional à viscosidade, que para uma dada temperatura representa a resistência de um dado fluido ao escoamento.

A adição de nanopartículas ou pigmentos a polímeros, podem causar influências no comportamento dos materiais, nomeadamente no seu MFI. Estas caracterizações são normalmente utilizadas como termo de comparação entre os materiais termoplásticos, sendo muitas vezes útil para assegurar normas de qualidade. Outra propriedade que é passível de influenciar os ensaios de MFI, é o comportamento pseudo-plástico que os

polímeros apresentam na sua generalidade. Durante os testes, enquanto o termoplástico fundido é extrudido, é desencadeado um aumento das tensões de corte aplicadas no fluído, resultando na diminuição da viscosidade (figura 3.9), ou seja, a fluidez aumenta, tornando a extrusão mais rápida. Esta redução da viscosidade ocorre devido aos alinhamentos e desalinhamentos moleculares ao longo das cadeias poliméricas. O efeito de pseudo-plasticidade leva a que quanto mais elevadas forem as tensões de corte causadas no termoplástico, maior é a facilidade com que se pode processar o polímero [75, 76]. Quando se obtém um baixo índice de fluidez, significa que o polímero é caracterizado por um elevado peso molecular e viscosidade, e quando se obtém um elevado índice de fluidez, significa que o termoplástico possui peso molecular mais baixo e reduzida viscosidade.

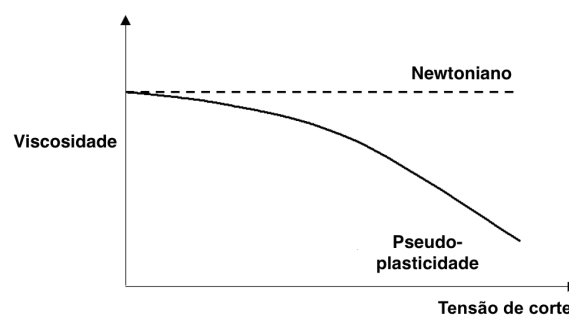


Figura 3.9: Relação entre viscosidade e tensão de corte em fluidos com propriedades newtonianas e de pseudo-plasticidade [75].

Para determinar o índice de fluidez dos nanocompósitos foi utilizado o *Melt Flow Indexer* MFI 9, da *Davenport, Ametek®* (figura 3.10 (a)). As condições utilizadas para determinar o MFI foram uma carga de 2,16 kg e uma temperatura de 190°C (condições tipicamente utilizadas para o PLA [77]). Os testes realizados encontram-se em conformidade com a norma ASTM D1238 [74], procedimento A, adequado para termoplásticos que sejam caracterizados por índices de fluidez entre 0,15 e 50 g/10 min.



Figura 3.10: (a) Melt Flow Indexer, MFI 9, *Davenport, Ametek®* [78] (b) peletes usados nos testes.

É importante salientar que este tipo de testes mede um parâmetro empírico, crítica-

mente influenciado pelas propriedades físicas, estrutura molecular do polímero e condições do teste, o que pode conduzir a uma elevada variância dos resultados. Para realizar os testes os nanocompósitos foram cortados em pedaços (tipo peletes), como pode ser observado na figura 3.10 (b), de modo a facilitar a introdução na câmara de fusão do plastómetro e a compactação do material. Este é um passo importante, pois quanto mais pequenos forem os peletes, mais fácil é a compactação e menor a probabilidade de surgirem bolhas de ar durante os testes. O cálculo do índice de fluidez é dado pela equação 3.10, onde m é a massa da amostra obtida [g] e t o intervalo de tempo medido [s]. O erro associado ao registo do tempo é $\pm 0,1$ s, que é o tempo de resposta.

$$MFI = \frac{10 \times 60 \times m}{t} \quad [\text{g}/10\text{min}] \quad (3.10)$$

3.3.3 Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica que foi desenvolvida em meados da década de 1970, para medir a dureza de pequenos volumes de material. Para fazer o teste é utilizado um indentador, que penetra no material, induzindo uma deformação até ser atingida a carga máxima definida pelo utilizador. O indentador é vulgarmente constituído por um material duro, como o diamante, e pode ter diferentes geometrias. Durante o teste é registado o valor da carga aplicada em função da profundidade de indentação, sendo posteriormente calculada a área de indentação através da geometria do indentador. O esboço da curva que tipicamente resulta dos ensaios de nanoindentação é apresentado na figura 3.11.

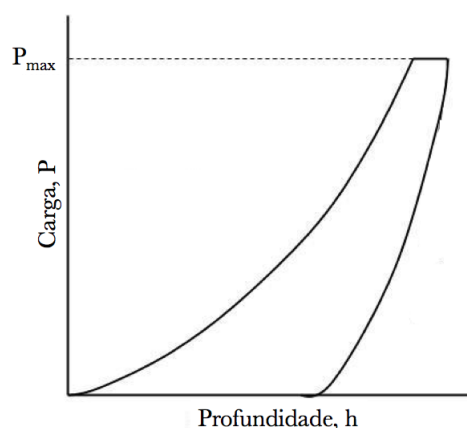


Figura 3.11: Curva de carga em função da profundidade que resulta de um ensaio de nanoindentação.

Para os ensaios de nanoindentação foi utilizado o equipamento NHTX S/N: 01-02934 e um indentador Berkovich com as seguintes condições: 10 ciclos de carregamento e descarregamento; velocidade de 2 000 nm/min; taxa de carregamento de 50 mN/min. Foram realizados testes de nanoindentação, de acordo com o método de Oliver-Pharr, a amostras

de PLA puro, P1,5C e P1,5G ¹. Este método é geralmente utilizado para medir a dureza e o módulo de elasticidade de pequenas amostras de materiais, através de instrumentos de nanoindentação, e tem sido amplamente adotado porque as propriedades mecânicas podem ser determinadas diretamente a partir da carga de indentação.

Os parâmetros relevantes a retirar nestes testes são: dureza de indentação H_{IT} (equação 3.11), onde F_{max} é a força máxima aplicada em Newton e A_p a área de contacto projetada em m^2 ; módulo de indentação E_{IT} (equação 3.12), onde E_r é o módulo reduzido de contacto de indentação em Pascal e E_i o módulo de elasticidade do indentador que é 1141 GPa. Para calcular o módulo reduzido de contacto E_r recorreu-se à equação 3.13, onde ν_i é o coeficiente de poisson do indentador que é 0,07, ν_s o coeficiente de poisson da amostra ($\nu_{PLA} \sim 0,36$), β a constante associada à geometria do indentador que é 1,012 e h_c a profundidade de contacto com o indentador para a F_{max} em m.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad [MPa] \quad (3.11)$$

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad [MPa] \quad (3.12)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}} \quad [MPa] \quad (3.13)$$

Os procedimentos experimentais necessários para obtenção e estudo das propriedades dos nanocompósitos foram traçados com sucesso. O capítulo dos procedimentos experimentais pode também ser utilizado como guia para eventuais trabalhos futuros, onde se pretenda estudar tipos de materiais e propriedades semelhantes. A partir dos métodos e cálculos apresentados ao longo deste capítulo, é possível proceder à análise e discussão dos resultados. No capítulo seguinte encontram-se reunidos todos os resultados e respetiva discussão.

¹Apenas foram realizados testes a estas amostras, pois este estudo não estava inicialmente previsto, e por isso não houve mais material disponível.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Propriedades mecânicas

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados aos provetes injetados e aos fios extrudidos.

4.1.1 Nanocompósitos de CNT

Os resultados obtidos nos ensaios de tração, referentes aos nanocompósitos de CNT, encontram-se sumariados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos através dos ensaios de tração aos nanocompósitos de CNT.

	Resistência à tração [MPa]	Módulo de elasticidade [GPa]	Deformação de rutura [%]	Tensão de rutura [MPa]
PLA puro	$60,71 \pm 3,00$	$3,883 \pm 0,248$	$2,52 \pm 0,23$	$55,47 \pm 2,20$
PLA Mix	$61,34 \pm 3,55$	$3,704 \pm 0,207$	$2,56 \pm 0,15$	$53,30 \pm 2,28$
P0,5C	$61,91 \pm 1,55$	$3,916 \pm 0,438$	$2,47 \pm 0,34$	$54,34 \pm 2,51$
P1C	$60,72 \pm 1,16$	$4,204 \pm 0,265$	$2,34 \pm 0,26$	$53,45 \pm 1,57$
P1,5C	$52,18 \pm 4,66$	$4,103 \pm 0,260$	$1,53 \pm 0,05$	$50,80 \pm 3,05$
P3C	$62,22 \pm 1,15$	$3,493 \pm 0,123$	$2,79 \pm 0,18$	$61,21 \pm 1,12$

Na figura 4.1 são apresentadas as curvas de tensão em função da deformação dos vários nanocompósitos, PLA puro e PLA Mix. As curvas obtidas descrevem um comportamento característico de materiais frágeis, e por isso apresentam uma região plástica muito curta. É possível comparar o comportamento elástico de cada um dos materiais, e verificar as variações do módulo de elasticidade, sendo visível o aumento do módulo de elasticidade nos nanocompósitos, à exceção de P3C. Tal como descrito anteriormente,

as amostras de P1,5C foram as que apresentaram um comportamento mais frágil, o que se pode aferir através do gráfico, pois apresenta uma curva com regime plástico praticamente inexistente, e uma tensão máxima muito inferior aos restantes materiais. As curvas de PLA puro e PLA Mix são muito semelhantes, sendo visível um ligeiro aumento na resistência à tração, sugerindo que o processo de mistura por fusão não prejudicou as propriedades mecânicas do PLA.

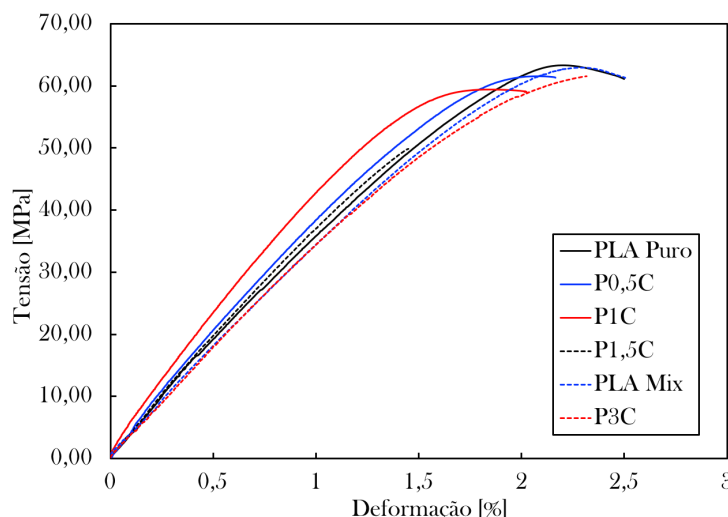


Figura 4.1: Curvas de tensão em função da deformação para os nanocompósitos de CNT.

Em termos de resistência à tração (figura 4.2), os nanocompósitos de CNT não registaram diferenças significativas em relação ao PLA puro ($\sigma_{\max} = 60,71$ MPa), embora tenha havido um aumento das média dos valores para as concentrações volúmicas de 0,5% e 3,0%, em 1,98% ($61,91 \pm 1,55$ MPa) e 2,49% ($62,22 \pm 1,15$ MPa) respetivamente. O nanocompósito P1,5C apresentou o comportamento mais frágil e de menor resistência em relação aos restantes, e por isso, não só apresentou a menor deformação de rutura (1,53% com um decréscimo de 39,29%), mas também a menor resistência à tração com cerca de $52,18 \pm 4,66$ [MPa], representando uma diminuição de 14,05%. Não se verificaram variações significativas entre a resistência à tração do PLA puro e de PLA Mix, sugerindo que o processo de mistura por fusão não afetou esta propriedade.

O facto de se ter obtido valores de resistência à tração menores para as concentrações de 1,0% e 1,5% de CNT, quando comparadas com a concentração de 0,5%, pode ser explicado pela dispersão das nanopartículas, na medida em que para uma maior quantidade de CNT torna-se mais difícil garantir uma boa dispersão na matriz polimérica, resultando em menor área superficial disponível para promover as ligações entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Este efeito pode assim prejudicar a coesão do material, e ainda originar pontos de concentração de tensões, levando a que estes atinjam a rutura prematuramente e suportem menos tensão. No entanto não foi possível conferir a uniformidade da distribuição porque não foi possível efetuar o estudo morfológico no tempo de dissertação.

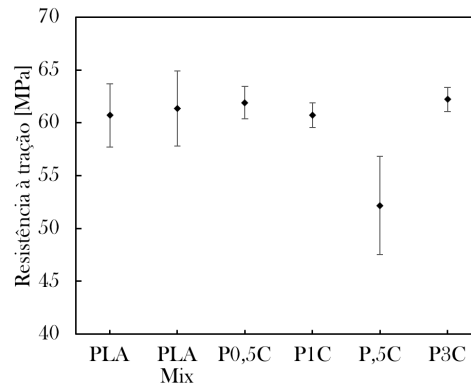


Figura 4.2: Resistência à tração dos nanocompósitos de CNT.

Como se pode verificar noutros resultados presentes na literatura, para baixas concentrações a resistência à tração aumenta, e para concentrações superiores diminui [44, 79]. Abdal-hay *et al.* [44] verificaram este efeito com aumentos na resistência à tração de 30,15% para uma concentração de 0,25 vol.%, e 13,28% para 0,75 vol.%. No entanto, os procedimentos usados foram mais extensos e complexos, comparativamente aos utilizados nesta dissertação. Nos trabalhos em que foram usadas técnicas semelhantes, as variações foram mais significativas, como o caso de Chin-San Wu *et al.* [49], que para uma concentração de 0,5 vol.%, 1,0 vol.% e 1,5 vol.% de CNT obtiveram aumentos de 5,35%, 7,07% e 8,03% na resistência à tração. Olhando para outras técnicas, os aumentos também foram mais significativos, como Yoon *et al.* [51] que obtiveram um aumento de 8,7% com 0,5 vol.% de CNT com a técnica de mistura por solução e Kuan *et al.* [52] um aumento de 5,8%, também com 0,5% de CNT, obtidos através de extrusão.

Os resultados de módulo de elasticidade (E) (figura 4.3) apresentaram maiores diferenças do que as observadas na resistência à tração. Existe uma clara tendência de um aumento até à concentração de 1,0 vol.%, e uma diminuição a partir deste valor. Com concentrações de 0,5 vol.%, 1,0 vol.% e 1,5 vol.% o módulo de Young aumentou em relação ao PLA puro ($E = 3,883$ GPa) 0,85% (para $3,916 \pm 0,438$ GPa), 8,27% (para $4,204 \pm 0,265$ GPa) e 5,67% (para $4,103 \pm 0,260$ GPa) respetivamente. No entanto, para o caso de P0,5C, o erro associado é elevado, não sendo possível concluir se houve um aumento efetivo desta propriedade. No caso de P1,0C e P1,5C, os erros associados são menores, e como a diferença é superior, é possível concluir que houve um ligeiro aumento.

O aumento do módulo de elasticidade era um resultado esperado, uma vez que, tal como defendido na literatura, a incorporação dos CNT na matriz polimérica conduz a um aumento da rigidez do compósito e, consequentemente, um aumento do módulo de elasticidade, devido à elevada resistência mecânica deste nanomaterial. No entanto há resultados mais significativos presentes na literatura. Abdal-hay *et al.* [44] obtiveram aumentos de 38,37% e 53,49% para concentrações de 0,25 vol.% e 0,75 vol.% de CNT, porém o PLA usado no seu trabalho possuía um módulo de elasticidade igual à metade do usado na presente dissertação, o que permitiu causar maior impacto nesta propriedade. Já Yoon *et al.* [51] verificaram variações menos significativas conseguindo apenas um aumento de 4,20% através da técnica de mistura por solução.

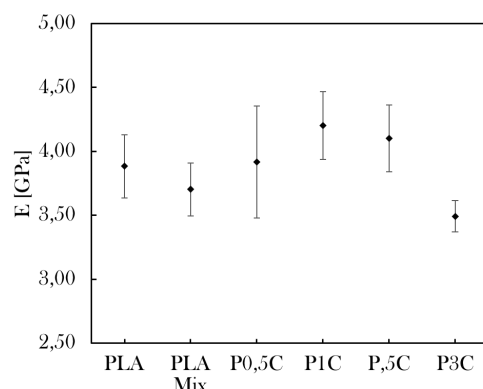


Figura 4.3: Módulo de elasticidade dos nanocompósitos de CNT.

O nanocompósito de P3C foi o único que apresentou uma diminuição em relação ao PLA puro, registrando um decréscimo de 10,04% (para $3,493 \pm 0,123$ GPa). O PLA Mix apresentou uma ligeira diminuição de 4,61% em relação ao PLA puro, o que sugere a diminuição da rigidez do material quando este é sujeito ao processo de mistura por fusão.

Em termos de deformação de rutura (figura 4.4), notaram-se diferenças pouco significativas para as concentrações 0,5 vol.% e 1,0 vol.% com diminuições de 1,98% (para $2,47 \pm 0,34$ %) e 7,94% (para $2,34 \pm 0,26$ %). O nanocompósito P1,5C destacou-se por apresentar o comportamento mais frágil, registrando uma diminuição de 39,29% (para $1,53 \pm 0,05$ %). Este foi um resultado esperado, uma vez que os CNT são materiais de natureza frágil. Até valores da concentração de 1,5 vol.% de CNT a deformação na rutura diminui, porém para o nanocompósito P3C esta tendência é contrariada pois houve um ligeiro aumento de 10,71% (para $2,79 \pm 0,18$ %), em relação ao PLA puro. Entre o PLA puro e o PLA Mix não se verificaram variações significativas, o que não esteve de acordo com o esperado, uma vez que durante o processo de mistura por fusão as cadeias poliméricas são destruídas, o que pode conduzir a uma diminuição da deformação de rutura.

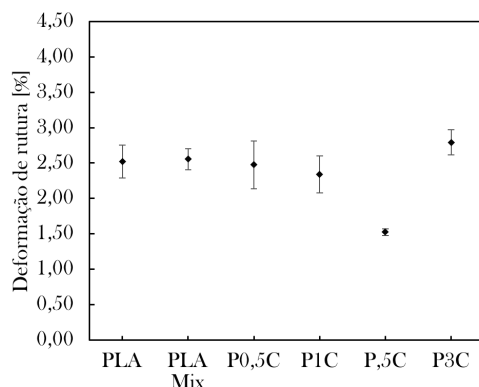


Figura 4.4: Deformação de rutura dos nanocompósitos de CNT.

4.1.2 Nanocompósitos de grafeno

Os resultados obtidos com os nanocompósitos de grafeno encontram-se sumarizados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados obtidos através dos ensaios de tração para os nanocompósitos de grafeno.

	Resistência à tração [MPa]	Módulo de elasticidade [GPa]	Deformação de rutura [%]	Tensão de rutura [MPa]
PLA puro	$60,71 \pm 3,00$	$3,883 \pm 0,248$	$2,52 \pm 0,23$	$55,47 \pm 2,20$
PLA Mix	$61,34 \pm 3,55$	$3,704 \pm 0,207$	$2,56 \pm 0,15$	$53,30 \pm 2,28$
P0,5G	$59,92 \pm 0,61$	$4,252 \pm 0,128$	$2,36 \pm 0,25$	$52,17 \pm 0,72$
P1G	$57,77 \pm 1,54$	$3,740 \pm 0,161$	$2,23 \pm 0,05$	$51,63 \pm 1,68$
P1,5G	$58,19 \pm 1,32$	$3,682 \pm 0,204$	$2,57 \pm 0,14$	$52,97 \pm 2,04$

Na figura 4.5 são apresentadas as curvas de tensão em função da deformação do PLA puro, PLA Mix e dos vários nanocompósitos de grafeno. As curvas descrevem o comportamento frágil dos materiais, com um domínio plástico reduzido. A diminuição da resistência à tração nos nanocompósitos é evidente, com as curvas a atingirem valores de tensão inferiores às do PLA puro e PLA Mix. Foi notado um aumento da fragilidade e diminuição do módulo de elasticidade no caso de P1,5G. No caso de P0,5G verifica-se que a curva possui um domínio elástico de maior declive, ou seja, de domínio de elasticidade superior.

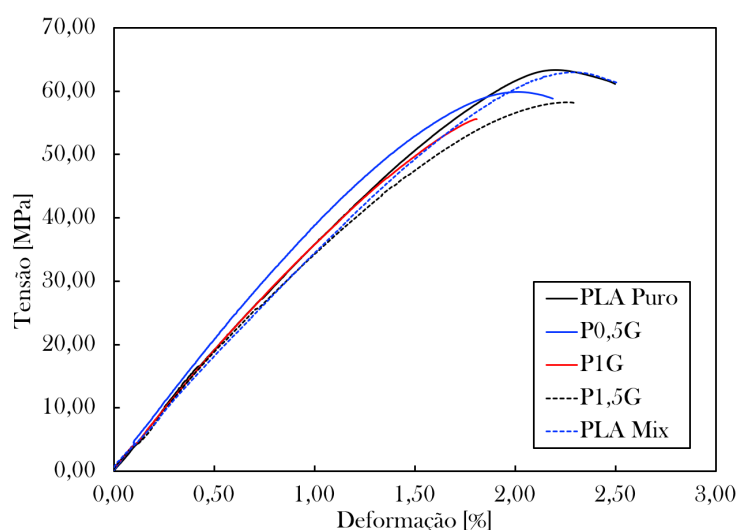


Figura 4.5: Tensão em função da deformação para os nanocompósitos de grafeno.

Em toda a gama de concentrações os valores médios da resistência à tração diminuíram em relação ao PLA puro (figura 4.6), 1,3% (para $59,92 \pm 0,61$ MPa), 4,84%

(para $57,77 \pm 1,54$ MPa) e 4,15% (para $58,19 \pm 1,32$ MPa), para P0,5G, P1G e P1,5G respetivamente. Estes resultados podem ser justificados por uma ligação entre o grafeno e a matriz polimérica pouco eficiente, causada por uma má dispersão das nanopartículas. Esta ocorrência conduz a um efeito negativo nas propriedades de resistência mecânica do material, uma vez que numa má distribuição podem existir aglomerados, originando pontos de concentração de tensões, e assim fazendo atingir a rutura prematuramente. Um fator que pode ter favorecido este efeito foi o facto do grafeno não ter sofrido qualquer tratamento antes do processamento das amostras, o que pode ter diminuído as interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica.

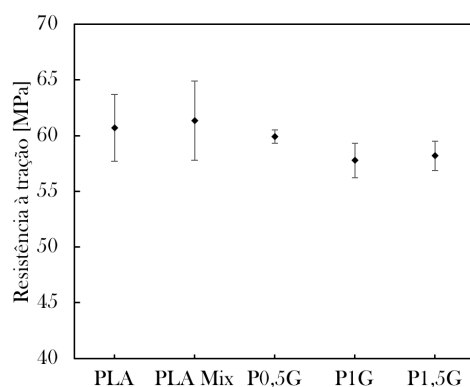


Figura 4.6: Resistência à tração dos nanocompósitos de grafeno.

É de salientar que, como já reportado na literatura, para concentrações mais elevadas de nanopartículas, torna-se mais difícil assegurar uma boa distribuição destas na matriz polimérica. Não foi possível aferir a dispersão do grafeno no PLA em tempo útil, por isso não se pode confirmar a não homogeneidade do grafeno no PLA. No entanto, na literatura é referido várias vezes que a não uniformidade da dispersão das nanopartículas na matriz polimérica pode originar a deterioração das propriedades mecânicas. Um exemplo é Chieng *et al.* [57], que concluíram nos seus trabalhos que as melhorias mais significativas são atingidas usando concentrações em massa inferiores a 1,0%, tendo definido 0,3% como concentração ótima, usando a técnica de mistura por fusão com condições semelhantes às usadas na presente dissertação. Ainda assim, no seu trabalho não obtiveram aumentos superiores a 3% no que diz respeito à resistência à tração. Bao *et al.* [60] utilizaram mistura por fusão na preparação dos nanocompósitos e obtiveram um aumento de 35% da resistência à tração com uma concentração de 0,08% em massa e diminuições a partir de uma concentração de 0,1% em massa. Já Tong *et al.* [61] utilizaram mistura por solução e obtiveram um aumento de 8,58% com uma concentração de 0,25% em massa.

Os valores de módulo de elasticidade obtidos (figura 4.7) mostram uma tendência de diminuição, à medida que a concentração de grafeno aumenta. Entre os resultados obtidos, apenas no nanocompósito P0,5G se verifica um aumento efetivo do módulo de elasticidade de 9,50% (para $4,252 \pm 0,128$ GPa), e nos restantes registaram-se diminuições de 3,68% (para $3,740 \pm 0,161$ GPa) e 5,18% (para $3,682 \pm 0,204$ GPa), para P1G e P1,5G respetivamente. Estes efeitos podem ser justificados pela dificuldade em assegurar uma distribuição uniforme do grafeno na matriz polimérica, à medida que a sua

concentração aumenta.

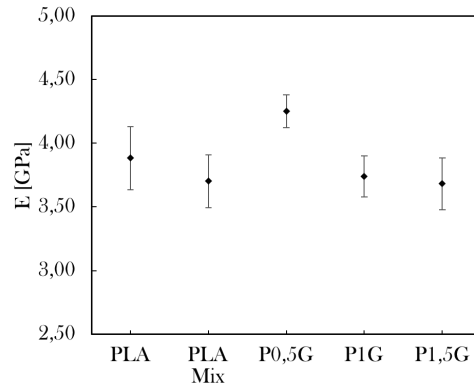


Figura 4.7: Módulo de elasticidade dos nanocompósitos de grafeno.

Em termos de deformação (figura 4.8) foram obtidas diminuições em relação ao PLA puro de 6,35% (para $2,36 \pm 0,25$ %) e 11,51% (para $2,23 \pm 0,05$ %), para os nanocompósitos P0,5G e P1G respetivamente, ao contrário do que se verificou para o nanocompósito P1,5G com o qual se registou um aumento de 1,98% (para $2,57 \pm 0,14$ %). O efeito negativo na deformação de rutura foi um resultado esperado, na medida em que o grafeno é um material de natureza frágil. Nos resultados presentes na literatura Tong *et al.* [61] obtiveram diminuições em maior escala de aproximadamente 46,91% para uma concentração de 0,25%. Esta diferença pode ser justificada pelo facto de se ter usado uma concentração menor, e pela eficiência do método usado no seu trabalho.

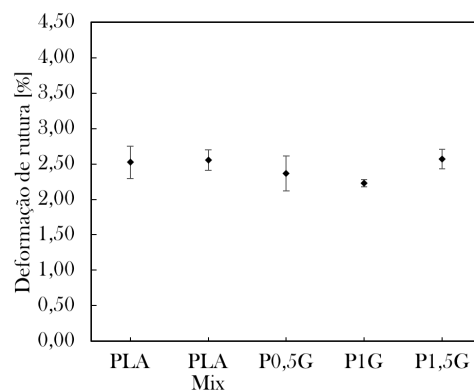


Figura 4.8: Deformação de rutura dos nanocompósitos de grafeno.

4.1.3 Filamentos extrudidos

Os testes de tração para os filamentos extrudidos foram realizados com sucesso. Tal como o sucedido nos ensaios de tração a provetes, os filamentos que continham nanopartículas de carbono apresentaram um comportamento mais frágil, sem se observar uma deformação significativa aquando da rutura. Alguns filamentos de PLA demonstraram um

inesperado comportamento dúctil, verificando-se por vezes deformação na rutura muito superior àqueles que continham grafeno e CNT. A figura 4.9 demonstra o aspeto dos filamentos após os ensaios de tração.

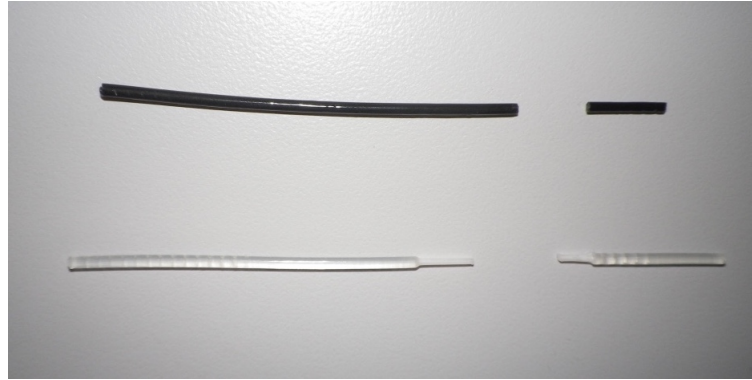


Figura 4.9: Filamentos de PLA e P1C após ensaios de tração.

Antes de proceder à análise e discussão de resultados é de salientar, que houve dois fatores principais suscetíveis de induzir erro nos resultados. Em primeiro, dada as condições de extrusão, não foi possível obter um filamento de diâmetro perfeitamente constante, observando-se uma variação média de aproximadamente 6%. Além disto, as tensões induzidas nas garras não foram totalmente minimizadas, contribuindo para que se tenha atingido a rutura prematuramente.

Os valores de deformabilidade obtidos para diferentes comprimentos de calibre estão representados no gráfico da figura 4.10. A equação da reta obtida é dada por $Ca = 1,747 \cdot 10^{-4} \frac{1}{E \cdot A} + 2,670 \cdot 10^{-3}$. Assim, a deformabilidade do sistema, é dada pela intersecção da reta com o eixo dos yy, é $2,670 \cdot 10^{-3}$ [N/mm]. Este será o valor usado nos cálculos do módulo de elasticidade dos filamentos.

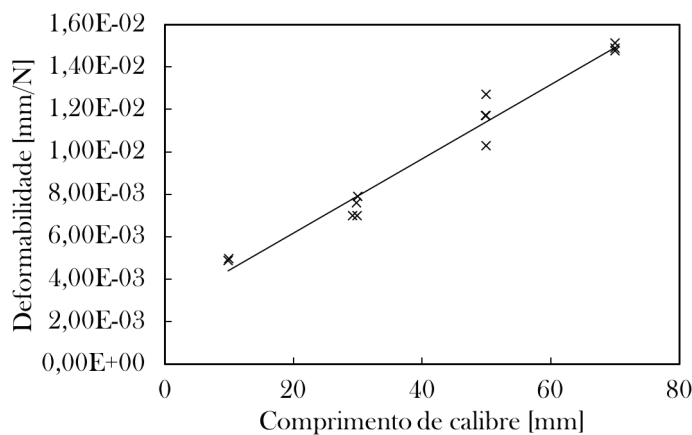


Figura 4.10: Deformabilidade das amostras em função do comprimento de calibre.

Os resultados das propriedades mecânicas para os filamentos de nanocompósitos de CNT encontram-se sumariados na tabela 4.3.²

Tabela 4.3: Resultados obtidos através dos ensaios de tração a nanocompósitos de CNT.

	Resistência à tração [MPa]	Módulo de elasticidade [GPa]	Deformação de rutura [%]
PLA puro	$58,82 \pm 3,39$	$3,525 \pm 0,131$	$6,69 \pm 1,35$
P0,5C	$53,24 \pm 5,77$	$4,519 \pm 0,193$	$2,40 \pm 0,14$
P1C	$55,05 \pm 2,08$	$4,170 \pm 0,439$	$3,20 \pm 0,35$

A resistência à tração dos filamentos de P0,5C e P1C diminuíram 9,49% e 6,41% respetivamente, em relação ao filamento de PLA. Pelo gráfico da figura 4.11, é possível observar uma tendência para a diminuição da tensão máxima suportada pelos filamentos em relação às propriedades mecânicas aferidas com os provetes. A maior diminuição foi de 14,0% e verificou-se com P0,5C, enquanto que com P1C se observou uma diminuição de 9,34%, e no filamento de PLA puro notou-se um decréscimo pouco significativo de 3,12%. Estes resultados podem sugerir que há uma pequena fragilização do material em forma de filamento. No entanto, estes resultados podem ter sido influenciados pela tensão induzida pelas garras da máquina de ensaios, fazendo diminuir a resistência do material, uma vez que se observou a rutura na região de aperto na maior parte dos casos.

Outro fator que pode ter influenciado as propriedades mecânicas dos filamentos, foi o facto de ter sido processado várias vezes. Há exceção do filamento de PLA, os restantes passaram por processos como mistura por fusão, injeção e extrusão, antes do filamento ter sido produzido. Estes processo tem tendência a degradar a cadeia molecular do termoplástico, podendo assim prejudicar a coesão do material, contribuindo para o decréscimo da resistência à tração destes materiais.

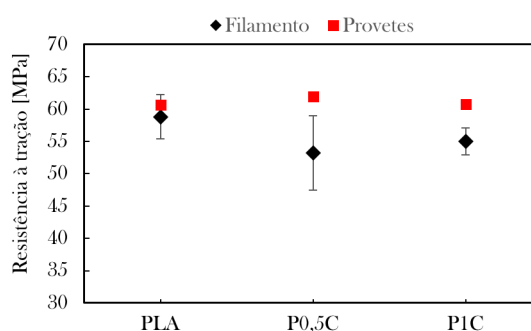


Figura 4.11: Resistência à tração dos filamentos de nanocompósitos de CNT.

Em termos de módulo de elasticidade (figura 4.12), o filamento de P0,5C registou um

²Não foi possível produzir os filamentos de PLA Mix, P1,5C e P3C devido à quantidade insuficiente de material para executar a extrusão.

aumento considerável de 28,2% em relação ao de PLA, enquanto que com P1C houve um aumento de 18,3%. Estes resultados contrariam aquilo que se verificou quando as propriedades mecânicas foram testadas com provetes, onde não houve melhorias significativas do módulo de Young para P0,5C. Houve um decréscimo do módulo de elasticidade do filamento de PLA de 9,22%, e um aumento de 15,4% para o filamento de P0,5C, em relação aos resultados obtidos nos ensaios a provetes. Estes resultados sugerem que o processamento do material em filamento pode afetar positivamente o módulo de elasticidade de P0,5C. Com o filamento de P1C não se verificaram alterações significativas.

Na literatura não existem estudos das propriedades mecânicas de filamentos de PLA. No entanto, há um estudo de Peinado *et al.* [87] do efeito de re-processamento de PLA puro e reforçado com nanopartículas, nas propriedades mecânicas do material. Para isso os compósitos e o termoplástico foram sujeitos a várias extrusões, e verificou-se que após terem sido feitas 20 extrusões, o módulo de elasticidade do material compósito aumentou. Para justificar este efeito, o autor defende que há uma melhoria da dispersão das nanopartículas a cada processo. Este facto vai de encontro com o aumento do módulo de elasticidade do filamento de P0,5C. Contudo, é importante salientar, que o módulo de elasticidade dos filamentos foi determinado com base nas curvas de força deslocamento, o que reduz a fiabilidade desta comparação, porém é útil para dar uma ideia de como se comportam os materiais.

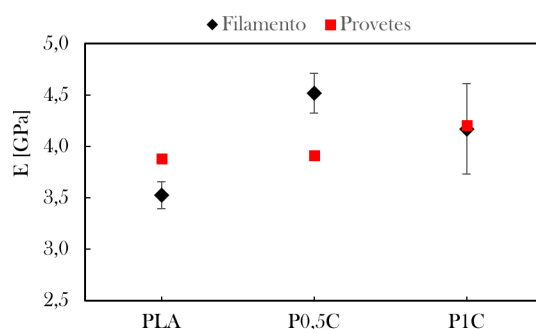


Figura 4.12: Módulo de elasticidade de filamentos de nanocompósitos de CNT.

A deformação de rutura diminuiu drasticamente para ambos os filamentos de P0,5C e P1C com diminuições de 64,1% e 52,2% em relação ao filamento de PLA puro (figura 4.13), o que seria de esperar, uma vez que os CNT são materiais de natureza frágil, e por isso a sua incorporação na matriz de PLA aumenta a fragilidade do polímero.

Comparando estes resultados com os obtidos nos testes a provetes, houve um aumento de 165,5% da deformação de rutura do PLA puro de 2,52% para 6,69%, e de 36,8% para o filamento de P1C de 2,34% para 3,20%. No caso do P0,5C, houve uma ligeira diminuição de 2,83% (de 2,47% para 2,40%). O elevado aumento da deformação de rutura no filamento de PLA puro pode estar relacionado com a ligeira diminuição do módulo de Young.

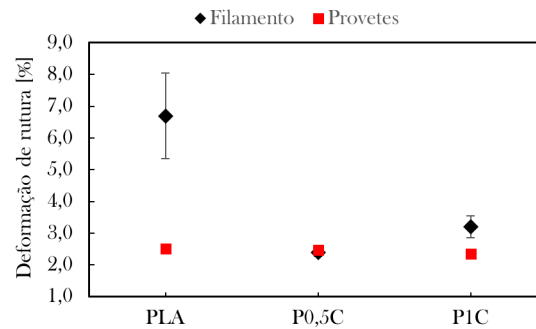


Figura 4.13: Deformação na rutura de filamentos de nanocompósitos de CNT.

No gráfico da figura 4.14 é possível observar as curvas de tensão e deformação dos filamentos. À primeira vista, é visível a menor resistência à tração dos filamentos de P0,5C e P1C, que atingem a rutura para valores de tensão menores do que o filamento de PLA. Outra diferença nítida, é o regime plástico do filamento de PLA, que é bastante mais extenso do que o dos nanocompósitos, resultando numa deformação de rutura superior, como se pode concluir anteriormente.

Observando a região do domínio elástico das curvas, é evidente o módulo de elasticidade mais elevado do filamento de P0,5C. No entanto é de notar que segundo a norma ASTM D3379, o módulo de Young foi determinado através das curvas de força em função do deslocamento e não de tensão em função da deformação, sendo as conclusões em termos de módulo de elasticidade através deste gráfico não muito realistas. Contudo, é útil para se observar o comportamento do material e propriedades como resistência à tração e tensão de rutura.

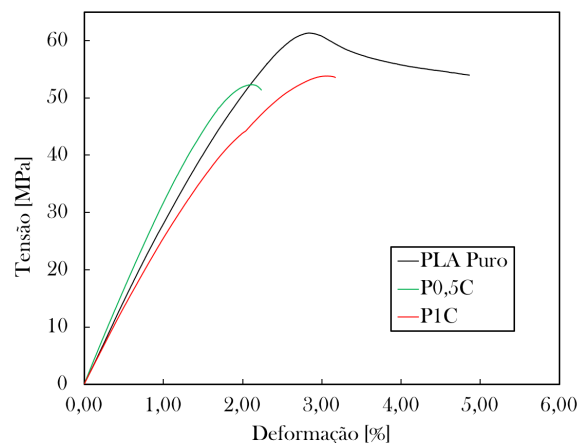


Figura 4.14: Curva de tensão em função da deformação de PLA, P0,5C e P1C (filamentos).

Os resultados das propriedades mecânicas para os filamentos de nanocompósitos de grafeno encontram-se sumariados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados obtidos através dos ensaios de tração a nanocompósitos de grafeno.

	Resistência à tração [MPa]	Módulo de elasticidade [GPa]	Deformação de rutura [%]
PLA puro	$58,82 \pm 3,39$	$3,525 \pm 0,131$	$6,69 \pm 1,35$
P0,5G	$52,63 \pm 1,75$	$4,047 \pm 0,283$	$2,24 \pm 0,03$
P1G	$50,93 \pm 0,68$	$3,988 \pm 0,135$	$2,90 \pm 0,35$
P1,5G	$55,17 \pm 3,25$	$4,645 \pm 0,330$	$2,22 \pm 0,05$

Em todos os filamentos de nanocompósitos de grafeno verificou-se uma diminuição da resistência à tração em relação aos de PLA figura 4.15)]. As maiores diminuições observam-se nos filamentos de P0,5G e P1G, sendo de 10,5% e 13,4% respetivamente. A diminuição da resistência à tração observada com P1,5G é menos significativa, sendo cerca de 6,2%. Esta tendência de diminuição da resistência à tração com incorporação de grafeno na matriz do PLA, foi observada quando as propriedades mecânicas foram estudadas através de ensaios a provetes, embora se tenham verificado variações em menor escala. As maiores diferenças entre as propriedades mecânicas de filamentos e provetes, foram obtidas com P0,5G e P1G com diminuições de 11,7% e 11,8% respetivamente. As diminuições com PLA e P1,5G foram menos significativas (3,12% e 5,19% respetivamente).

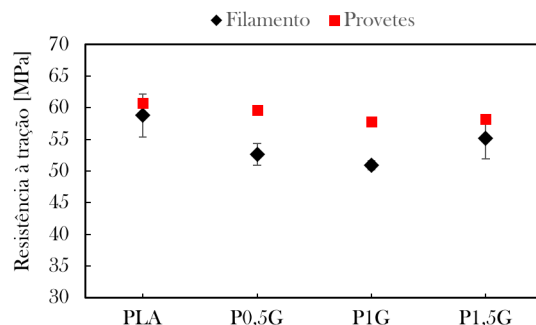


Figura 4.15: Resistência à tração dos filamentos de nanocompósitos PLA e grafeno.

Estes resultados levam a concluir que poderá ter havido alguma diminuição da resistência do material em forma de filamento. No entanto, tal como aconteceu com os filamentos de nanocompósitos de CNT, esta diminuição pode ser devida às tensões induzidas pelas garras, que poderão não ter sido totalmente minimizadas. Durante os ensaios a filamentos, verificou-se que alguns atingiram a rutura muito perto da região de aperto, podendo ser comprovada a sua influência por este fenómeno. Além disto, as garras possuem uma superfície muito rugosa, e quando apertadas com demasiada força, criavam-se algumas marcas no material, que embora pequenas, poderão também ter contribuído para a diminuição das propriedades.

No gráfico da figura 4.16 encontram-se os valores obtidos relativamente ao módulo de Young. É evidente uma tendência para o aumento do módulo de elasticidade nos filamentos que contêm grafeno. Os aumentos em relação ao filamento de PLA foram de 14,8%, 13,1% e 31,8% respetivamente para P0,5G, P1G e P1,5G. Apesar deste resultado ser teoricamente esperado, devido à elevada rigidez do grafeno, não coincide com as propriedades aferidas quando foram testados os provetes, onde se observou apenas um aumento do módulo de elasticidade em P0,5G e diminuições para nanocompósitos de concentrações superiores de grafeno. A maior diferença observou-se com P1,5G com aumento de 26,2%. Para os restantes materiais, foram observadas variações de -9,22%, -4,82% e +6,63%, para PLA, P0,5G e P1G respetivamente. Estes resultados sugerem que os filamentos que contêm grafeno, têm tendência em se tornarem mais rígidos para concentrações superiores a 1 vol.%, sugerindo que a extrusão favoreceu a dispersão das nanopartículas.

Quando as propriedades mecânicas foram avaliadas com ensaios de tração a provetes, o módulo de Young de P1,5G diminuiu em relação ao PLA puro. Este efeito foi justificado pela possível má dispersão das nanopartículas, que poderá ter causado pontos de concentração de tensões. Antes de se proceder aos ensaios de tração a filamentos, o material foi extrudido 3 vezes. Estes re-processamentos podem ter contribuído para uma melhoria significativa da dispersão das nanopartículas na matriz, resultando no aumento do módulo de elasticidade. Esta justificação é também defendida por Peinado *et al.* [87].

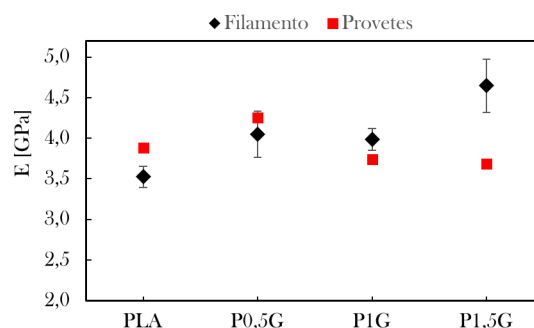


Figura 4.16: Módulo de elasticidade dos filamentos de nanocompósitos PLA e grafeno.

Os resultados de deformação de rutura (figura 4.17), mostram uma redução generalizada em todos os filamentos de nanocompósitos de grafeno. Esta redução é favorecida, principalmente, pela elevada deformação de rutura verificada no filamento de PLA. Para o filamento de P0,5G verificou-se uma diminuição de 66,5%, para P1G de 56,7% e para o P1G 66,9%. O aumento da fragilidade nos filamentos dos nanocompósitos pode ser explicado pelo facto de o grafeno ser um material de natureza frágil.

Comparativamente às propriedades aferidas nos ensaios a provetes, observaram-se ligeiras variações para os filamentos que contêm grafeno. Apenas uma diminuição de 5,36% para P0,5G, um aumento de 23,1% para P1G e uma diminuição de 15,8% para P1,5G. Estes resultados sugerem que a deformação de rutura destes materiais em forma

de filamento podem ser ligeiramente afetados.

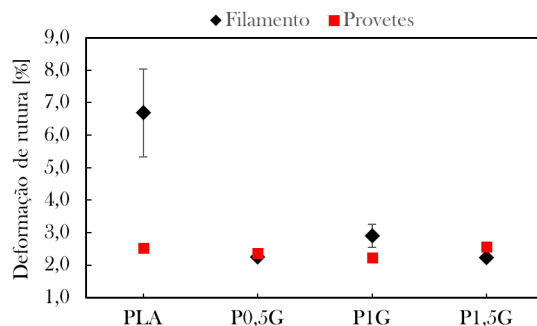


Figura 4.17: Deformação de rutura para filamentos dos nanocompósitos PLA e grafeno.

No gráfico da figura 4.18, são apresentadas as curvas de tensão/deformação dos vários filamentos de nanocompósitos de grafeno e PLA. O aumento da fragilidade dos filamentos que contêm grafeno é evidente. As curvas são caracterizadas por um regime plástico quase inexistente, ao contrário do filamento de PLA, que é caracterizado por uma curva com um regime plástico mais pronunciado. Os filamentos de P0,5G e P1,5G apresentam curvas semelhantes, tendo o filamento de P1,5G atingido uma resistência à tração superior. Nas curvas destes dois materiais o aumento do módulo de elasticidade é visível. Por outro lado, a curva correspondente ao P1G descreve um comportamento menos rígido, comparado com P0,5G e P1,5G, o que conduz a um ligeiro aumento na deformação de rutura. É ainda possível observar a variação na resistência à tração entre o PLA e os restantes nanocompósitos.

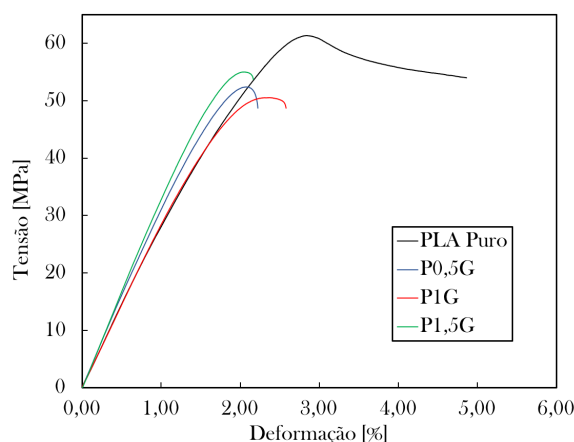


Figura 4.18: Curva de tensão em função da deformação para PLA, P0,5G, P1C e P1,5G.

No estudo da influência do processo de extrusão de filamento nas propriedades mecânicas, concluiu-se que não altera significativamente a resistência à tração do PLA puro, e que diminui ligeiramente no caso de P0,5C e P1C. O mesmo foi observado nos filamentos de nanocompósitos de grafeno. Este resultado foi justificado pelas tensões que

as garras induziram no filamento durante os ensaios, fazendo a amostra atingir a rutura prematuramente, uma vez que para a maior parte dos filamentos, a rutura foi observada na região de aperto. A deformação na rutura do filamento de PLA foi muito superior àquela ocorrida nos testes a provetes, o que pode se ter relacionado com a diminuição do módulo de elasticidade. As maiores diferenças no módulo de elasticidade verificaram-se com P0,5C e P1,5C. Este efeito pode ser justificado, pelo favorecimento da dispersão das nanopartículas durante a extrusão. Nos gráficos da figura A.1 (em anexo) é possível observar as diferenças entre as curvas de tensão e deformação dos materiais e respetivos filamentos.

4.2 Índices de fluidez

Nesta secção são apresentados os resultados experimentais obtidos nos ensaios de MFI, bem como a sua discussão. Na tabela 4.5 encontram-se sumariados os resultados obtidos.

Tabela 4.5: Resultados de índice de fluidez (190°C, 2,16kg).

	Índice de fluidez [g/10 min]	Aumento
PLA puro	$9,92 \pm 0,73$	—
P0,5C	$15,09 \pm 0,04$	52,14%
P1C	$22,96 \pm 4,31$	131,53%
P1,5C	$26,42 \pm 2,82$	166,38%
P3C	$19,68 \pm 0,73$	86,83%
P0,5G	$13,96 \pm 2,68$	40,73%
P1G	$30,17 \pm 1,20$	204,19%
P1,5G	$14,35 \pm 0,71$	44,67%

Em ambos os tipos de nanopartículas e em toda a gama de concentrações, o índice de fluidez aumenta, como se pode observar nos gráficos da figura 4.19 e da figura 4.20. No caso dos nanocompósitos de CNT, a fluidez aumenta até à concentração de 1,5 vol.%, registando um aumento de 166,38% (26,42 g/10 min), e diminui para concentrações mais elevadas (3,0 vol.% de CNT com um aumento de 86,83% (para 19,68 g/10 min). No caso do grafeno, registou-se o valor mais elevado de fluidez com o nanocompósito de P1G com um aumento de 204,19% (30,17 g/10 min). O índice de fluidez dos nanocompósitos P0,5G e P1,5G registaram um aumento de 40,72% (13,96 g/10 min) e 44,67% (14,35 g/10 min) respetivamente.

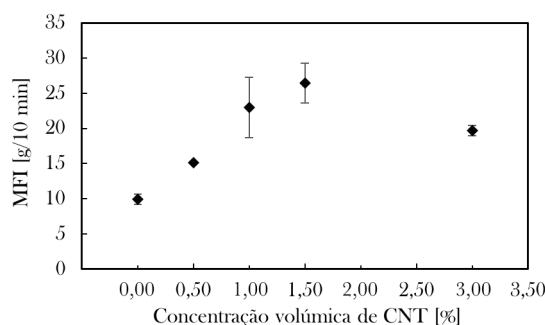


Figura 4.19: Índices de fluidez de nanocompósitos de PLA/CNT.

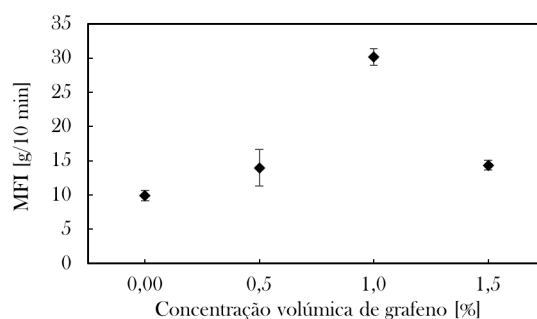


Figura 4.20: Índices de fluidez de nanocompósitos de PLA/grafeno.

O aumento de fluidez dos nanocompósitos pode ser explicado pela fratura e encurtamento das nanopartículas de carbono e da cadeia molecular do PLA, causadas pelas elevadas tensões de corte induzidas durante o processo de mistura por fusão. Além do processo de mistura por fusão, os nanocompósitos P0,5C, P1C, P1,5C, P0,5G, P1G e P1,5G, também passaram pelo processo de injeção em molde e extrusão, antes de se proceder ao teste, o que também contribuiu para a degradação do termoplástico, e tal como defende Rojas-González *et al.* [80], após vários ensaios experimentais de extrusão de polímeros, o índice de fluidez aumenta a cada processamento, sugerindo que a sua estrutura molecular se vai degradando, uma vez que nestes processos também é sujeito a elevadas tensões. Estas alterações na estrutura molecular do polímero, provocam uma diminuição do peso molecular, levando a um aumento do índice de fluidez. Peinado *et al.* [87] também estudaram o efeito de re-processamento em PLA e nanocompósitos de PLA, e concluiu que após vários ciclos de extrusão a viscosidade diminui.

Nos nanocompósitos de CNT há uma clara tendência de aumento de fluidez à medida que a concentração de CNT aumenta. Esta tendência é contrariada pelo nanocompósito P3C, porque não foi sujeito aos processos de injeção e de extrusão antes de ser feito o teste de MFI, sugerindo que a diminuição do índice de fluidez tenha sido influenciado pelo facto de ter sofrido menos transformações.

Com estes valores de índice de fluidez, admite-se que os valores de viscosidade sejam adequados para o fabrico por filamento fundido. Com níveis de índice de fluidez

mais elevados é possível imprimir a maiores velocidades, imprimir a temperaturas mais baixas (o que conduz a um menor desgaste das peças), e ainda para extrudir um determinado comprimento de filamento, é necessário menos trabalho por parte dos motores de extrusão. Contudo, um índice de fluidez muito elevado pode resultar em contrações e deformações indesejadas durante o processo de impressão, o que conduz a uma menor qualidade superficial e precisão dimensional dos objetos produzidos, ou até mesmo inviabilizar a construção do objeto. No entanto, como já reportado por inúmeros autores [38–41, 56, 61, 79], tanto o grafeno como os nanotubos de carbono atuam como agentes nucleantes nos termoplásticos, acelerando a sua cristalização e assim provocando um arrefecimento mais rápido, o que pode contrariar as consequências de os nanocompósitos possuírem índices de fluidez excessivamente elevados.

4.3 Nanoindentação

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de nanoindentação. Na tabela 4.6 encontram-se sumariados os resultados.

Tabela 4.6: Resultados de nanoindentação.

	PLA Puro	P1,5C	P1,5G
HI [MPa]	1196 ± 123	1292 ± 114	1287 ± 52
E_{IT} [GPa]	$8,63 \pm 0,26$	$8,73 \pm 0,52$	$9,41 \pm 0,60$

Através do gráfico da figura 4.21 é possível concluir que a amostra mais rígida é a que contém grafeno, uma vez que descreve a curva que regista menor deslocamento de indentação para a mesma carga aplicada. É também evidente que P1,5G apresentou maior rigidez de contacto e menor relaxamento comparativamente a P1,5C, sendo visível um menor retorno elástico do material à medida que a carga diminui, após ser atingida a carga máxima.

Os resultados obtidos mostram que a incorporação de CNT na matriz polimérica do PLA provoca um efeito positivo no módulo elasticidade de indentação, como se pode observar através do gráfico da figura 4.22, estando estes resultados de acordo com o que se defende na literatura [81, 82]. No caso do nanocompósito P1,5C, devido ao erro associado, não é possível concluir se há um aumento efetivo desta propriedade. Bertholdi *et al.* [55] fez ensaios de nanoindentação em amostra de nanocompósitos de PLA/CNT e também não obteve melhorias significativas.

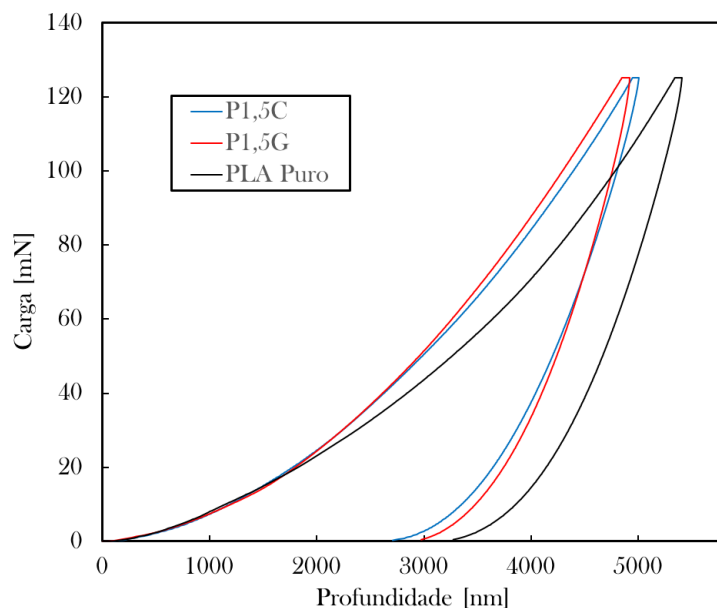


Figura 4.21: Curvas de carga em função da profundidade de indentação.

No caso do grafeno, não existem resultados na literatura da medição da elasticidade superficial em nanocompósitos de PLA, no entanto foram relatadas melhorias significativas com outros tipos de matrizes poliméricas [81]. No P1,5G houve um aumento de 9,12% no módulo elasticidade de indentação, sendo este um aumento mais significativo comparativamente a P1,5C, como seria de esperar, uma vez que o grafeno possui rigidez e módulo de elasticidade mais elevados.

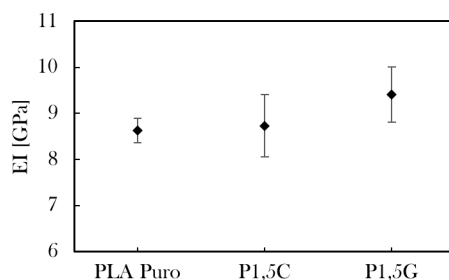


Figura 4.22: Valores do módulo de indentação.

Em termos de dureza (figura 4.23) também se observou uma melhoria desta propriedade com aumentos de 8,02% e 7,61% para os nanocompósitos P1,5C e P1,5G respectivamente, o que está de acordo com o teoricamente previsto e, no caso do nanocompósito P1,5C, está de acordo com resultados presentes na literatura [81,82], uma vez que os CNT são caracterizados por uma dureza muito superior à do PLA, levando ao aumento desta propriedade. O erro associado aos resultados obtidos foi favorecido pela qualidade superficial das amostras usadas, que não se encontravam perfeitamente planas.

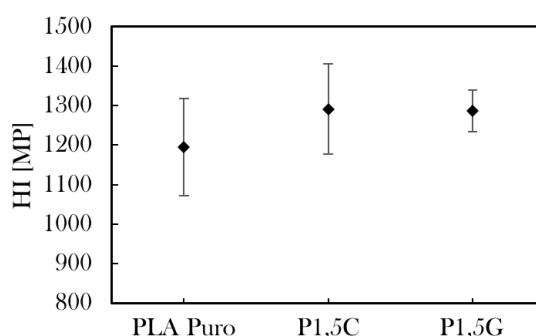


Figura 4.23: Valores de dureza de indentação.

É importante apontar que o grau de dispersão das nanoparículas na matriz polimérica e as interações entre estas podem afetar as deformações plásticas e elásticas, que ocorrem durante o ensaios de nanoindentação e tração. Na literatura é constatado que para concentrações muito elevadas de nanopartículas, não se verificam melhorias das propriedades de dureza e módulo de elasticidade, devido à aglomeração das nanopartículas [81].

4.4 Nanopartícula e concentração ótima

Nesta secção está presente um balanço dos resultados obtidos com o objetivo de aferir qual o compósito que obteve resultados mais satisfatórios, tendo em conta a quantidade de aditivo utilizada e o efeito das propriedades. Na tabela 4.7 encontram-se sumariados todos os valores das variações das propriedades obtidos nos ensaios.

Tendo em conta os resultados obtidos, conclui-se o grafeno como nanopartícula e concentração de 0,5 vol.%. Esta foi a combinação que proporcionou melhor resultado caracterizado por um módulo de Young mais elevado, de cerca de $4,252 \pm 0,128$ [GPa], que de entre todos os materiais testados, foi o que demonstrou possuir rigidez superior e o único que permite concluir a existência de uma melhoria efetiva desta propriedade. Este efeito é altamente desejável, uma vez que o objetivo passa por produzir componentes por FFF com maior capacidade de resistir à gama de tensões inferior ao limite de tensão máxima. O nanocompósito P1C foi o que apresentou o segundo maior valor de módulo de elasticidade de cerca de $4,204 \pm 0,265$ [GPa] contendo o dobro da quantidade de nanopartículas, o que faz deste um material mais caro, e ainda com piores propriedades mecânicas.

Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade e a resistência à tração de P0,5G são as mais precisas com desvios de 0,128 GPa e 0,61 MPa respetivamente, sendo possível concluir que há uma melhoria efetiva do módulo de elasticidade, sem prejudicar significativamente a resistência à tração, que foi de cerca de 59,92 MPa. O valor mais elevado de resistência à tração obtido foi de 62,22 MPa com P3C, que além de não ser um aumento significativo (2,5%) e conter um maior desvio (1,15 MPa), é necessário usar uma quantidade de material 6 vezes superior, comparativamente ao compósito P0,5G. Acrescenta-se ainda que não houve nenhum nanocompósito que tenha produzido

uma melhoria significativa da resistência à tração. Mesmo o nanocompósito de CNT de menor concentração P0,5C, apresentou uma resistência à tração de 61,91 MPa, mas no entanto foi caracterizado por um módulo de elasticidade bastante inferior de 3,916 GPa em relação a P0,5G, e com um desvio muito elevado de 0,438 GPa.

O índice de fluidez de P0,5G sofreu um aumento de 40,73% em relação ao PLA (de 9,92 para 13,96 g/10 min). Esta é a menor variação obtida entre todos os nanocompósitos, o que é mais uma característica de destaque, uma vez que esta é uma propriedade que não se pretende alterar demasiado, a fim de não prejudicar o desempenho do material no processo de FFF. Além disto, usando a perspectiva do utilizador de uma impressora 3D, será mais fácil adaptar o uso deste material. Um índice de fluidez de 13,96 g/10 min, permite uma impressão mais suave e de menor esforço por parte da extrusora. Além disto, ajuda a prevenir a suscetibilidade de entupimento que as nanopartículas de carbono podem causar.

Nos ensaios de tração a filamentos, verificou-se que o módulo de elasticidade não foi afetado significativamente, bem como a deformação de rutura. Todas estas características levam a crer que de entre os nanocompósitos estudados ao longo da dissertação, o P0,5G seja o nanocompósito com melhores propriedades, mediante a quantidade de aditivo utilizada.

Tabela 4.7: Resumo das variações obtidas em percentagem (%). Materiais compósitos em relação ao PLA e filamentos em relação às propriedades efetivas obtidas através dos testes a provetes.

Material	Resistência à tração	Módulo de elasticidade	Deformação de rutura	Tensão de rutura	MFI	HI	E _{IT}
PLA Mix	+1,04	-4,61	+1,59	-3,91	—	—	—
P0,5C	+1,98	+0,85	-1,98	-2,04	+52,14	—	—
P1C	+0,02	+8,27	-7,94	-3,64	+131,53	—	—
P1,5C	-14,5	+5,27	-39,29	-8,42	+166,38	+8,02	+1,21
P3C	+2,49	-10,04	+10,71	+10,35	+86,83	—	—
P0,5G	-1,30	+9,50	-6,35	-5,95	+40,73	—	—
P1G	-4,84	-3,68	-11,51	-6,92	+204,19	—	—
P1,5G	-4,15	-5,18	+1,98	-4,51	+44,67	+7,61	+9,12
Filamentos							
P0,5C	-14,0	+28,20	-2,83				
P1C	-9,34	+18,30	+36,8				
P0,5G	-11,70	-4,82	-5,36				
P1G	-11,80	+6,63	+23,10				
P1,5G	-5,19	+26,2	-15,80				

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Os objetivos delineados para a presente dissertação foram totalmente atingidos. O estado da arte reporta os resultados existentes na literatura, acerca da produção de nanocompósitos de PLA/CNT e PLA/grafeno. Ainda foi abordado o efeito que poderá haver nas propriedades térmicas e reológicas do termoplástico, uma vez que estes são fatores que influenciam o desempenho dos materiais no processo de filamento por fabrico fundido.

Na presente dissertação, encontram-se descritas as técnicas experimentais e o processamento dos nanocompósitos para o estudo das propriedades mecânicas dos materiais e filamentos, e ainda para avaliação do índice de fluidez. Esta descrição contém todos os pormenores e cuidados a ter na preparação dos testes e na execução deles, podendo ser usado como guia para trabalhos futuros.

Nos nanocompósitos de CNT, não houve melhorias significativas da resistência à tração, observando-se um decréscimo para a concentração de 1,5 vol.%. Este resultado foi justificado pela possível má dispersão dos CNT na matriz polimérica. Em termos de módulo de Young foram observadas maiores variações, verificando-se que o valor mais elevado foi de $4,204 \pm 0,265$ GPa com uma concentração de 1,0 vol.%, sugerindo que a presença de CNT na matriz contribui para o aumento da rigidez do material, devido à elevada rigidez dos CNT. No entanto, estes efeitos positivos no módulo de Young foram observados apenas até à concentração de 3,0 vol.%. Isto pode ser explicado com a dificuldade em assegurar uma boa dispersão com o aumento da concentração das nanopartículas na matriz polimérica. Na deformação de rutura, também se verificaram diminuições até à concentração de 1,5 vol.%. As diminuições podem ser justificadas pela natureza frágil dos CNT, enquanto que o aumento da deformação de rutura de P3C pode estar relacionado com a diminuição drástica do módulo de elasticidade.

No estudo das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de grafeno, também não se observaram variações significativas na resistência à tração, tendo-se verificado diminuições muito ligeiras. No entanto, o compósito P0,5G destacou-se pelo elevado módulo de elasticidade, e pelos resultados consistentes. Em comparação com os CNT, e no caso da concentração de 0,5 vol.%, este obteve um módulo de elasticidade 8,58% superior. Este resultado pode ser justificado pelo facto do grafeno possuir uma geometria 2D, e

portanto uma razão de aspeto superior à dos CNT que possuem geometria tubular. O grafeno, tendo mais área superficial disponível, tem capacidade de produzir ligações mais eficientes com a matriz polimérica.

Nos nanocompósitos de grafeno, ainda se observou a tendência de diminuição do módulo de elasticidade com o aumento da concentração. Este efeito pode ser explicado pela diminuição da homogeneidade da dispersão, à medida que a concentração aumenta. Até à concentração de 1,5 vol.%, a deformação de rutura diminuiu, o que pode ser explicado pela fragilidade natural do grafeno.

Comparando os dois tipos de nanopartículas usadas, para concentrações iguais ou superiores a 1,0 vol.%, os nanocompósitos de CNT obtiveram resultados superiores em termos de módulo de elasticidade. O compósito P1,5C apresentou um comportamento mais frágil comparativamente a P1,5G, e ainda demonstrou uma resistência à tração e deformação de rutura inferiores.

Não houve uma relação linear entre a variação das concentrações de grafeno ou CNT e a variação das propriedades em relação ao PLA. No caso dos nanocompósitos de CNT, a resistência à tração aumenta até 1,0 vol.%, diminui com 1,5 vol.% e volta a aumentar para concentrações superiores. O módulo de elasticidade aumenta até à concentração de 1,0 vol.% e diminui para concentrações superiores. A deformação de rutura diminui até 1,5 vol.% de CNT e aumenta com 3,0 vol.%. No caso dos nanocompósitos de grafeno, a resistência à tração é sempre ligeiramente inferior, mas há pequenas oscilações entre as diferentes concentrações. A deformação de rutura diminui até 1,0 vol.% e aumenta com 1,5 vol.%. Estes resultados podem ser justificados pelas concentrações excessivas de nanopartículas, e pela facto do método de mistura por fusão não ser tão eficaz na dispersão de nanocompósitos de concentrações mais elevadas.

Através do estudo feito à influência do processo de mistura por fusão nas propriedades mecânicas do PLA, concluiu-se que não cria variações significativas na resistência à tração e deformação de rutura, e causa uma ligeira diminuição do módulo de elasticidade. Este efeito pode ser justificado pelas elevadas tensões de corte que o termoplástico sofreu quando passou pelo processo, o que pode ter prejudicado a coesão do material.

O índice de fluidez dos nanocompósitos de CNT aumentou significativamente até à concentração de 1,5 vol.%. Este aumento foi justificado pelo estado de degradação do material, uma vez que tinha sido sujeito à mistura por fusão, injeção e extrusão antes do teste de índice de fluidez. Nestes processos, o termoplástico sofre elevadas tensões de corte, que podem quebrar a cadeia molecular do termoplástico e danificar as nanopartículas, contribuindo para o seu encurtamento. Assim estes efeitos podem causar o aumento da fluidez do termoplástico. Este resultado verificou-se também nos nanocompósitos de grafeno até 1,0 vol.%. A fluidez dos nanocompósitos que continham CNT foram superiores para as concentrações de 0,5% e 1,5%.

Nos ensaios de nanoindentação, o compósito P1,5G foi o que demonstrou maior rigidez entre P1,5C e PLA puro. A dureza superficial dos nanocompósitos foi superior, embora não se tenham verificado aumentos significativos. Estes resultados encontram-se

de acordo com o esperado, uma vez que estas nanopartículas apresentam elevada rigidez, contribuindo assim para o aumento desta propriedade. O material P1,5C apresentou maior retorno elástico comparativamente a P1,5G.

Entre todos os nanocompósitos, o P0,5G foi considerado o que melhor cumpre com os objetivos deste trabalho, porque demonstrou a melhoria mais significativa do módulo de elasticidade, sem deteriorar a resistência à tração em relação ao PLA. Além disto, não aumentou significativamente a fragilidade em comparação com os restantes compósitos. O índice de fluidez de P0,5G foi o que menos variou em comparação com os restantes materiais, tendo-se concluído que o nível de variação possui menos suscetibilidade de prejudicar o desempenho do material em fabrico por filamento fundido. No estudo da conservação das propriedades mecânicas do filamento, também não se verificaram mudanças drásticas.

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação foi produtivo e gratificante. A exploração feita no campo da produção de novos materiais para impressão 3D, permitiu compreender melhor como se comportam os termoplásticos e os seus nanocompósitos, e a influência que as propriedades mecânicas podem ter no FFF. Nesta dissertação encontram-se bases para a criação de um novo material para impressão 3D.

5.2 Trabalhos futuros

Nesta secção são propostos vários trabalhos futuros ramificados na área temática desta dissertação, que podem complementar o presente trabalho e aprofundar o estudo dos efeitos da adição de nanomateriais a uma matriz polimérica e sua adequação para o FFF.

A técnica de mistura por fusão é mais eficaz na dispersão de nanopartículas em baixas concentrações. Portanto, nesta proposta de trabalho futuro sugere-se o estudo das propriedades de nanocompósitos de concentrações entre 0,05 vol.% e 0,5 vol.%, tanto de CNT como de grafeno. Com isto, será possível aferir se o uso de menor quantidade de aditivo origina nanocompósitos com propriedades maximizadas, tirando maior rendimento das nanopartículas. Este trabalho é também um complemento do estudo feito nesta dissertação, para assim avaliar o efeito das diferentes concentrações nas propriedades mecânicas do material. Outra sugestão é processar e caracterizar nanocompósitos com níveis de concentrações intermédios em relação àqueles utilizados nesta dissertação. Este estudo servirá para confirmar a tendência dos efeitos da presença do grafeno ou CNT na matriz polimérica do PLA. Assim será possível obter conclusões mais sólidas. Propõe-se então processar nanocompósitos com concentrações de nanopartículas de 0,75 vol.%, 1,25 vol.%, 2 vol.% e 2,5 vol.%.

Propõe-se ainda estudar a diferença entre as propriedades de resistência mecânica de nanocompósitos de PLA, ou outro termoplástico, e de amostras de nanocompósitos de PLA obtidas por fabrico por filamento fundido, para observar até que ponto as propriedades podem ser afetadas. Prevê-se que valores como, módulo de elasticidade, deformação de rutura e resistência à tração, sejam afetados. Também se pretende avaliar

o desempenho do material em impressão 3D, e estudar se é possível imprimir o filamento do nanocompósito com as condições desejadas. A influência no acabamento superficial e resistência mecânica das peças, de factores como o diâmetro do bico, temperatura de impressão, velocidade de extrusão e temperatura de plataforma, podem ser estudados.

Por fim sugere-se a utilização de óxido de grafeno para a produção de nanocompósitos de PLA. Embora seja semelhante ao grafeno, o óxido de grafeno é conhecido como uma nanopartícula que consegue bom rendimento na ligação com diversos tipos de matrizes poliméricas, devido à sua elevada razão de aspeto, que é superior à do grafeno e CNT. Além disso possui as propriedades mecânicas e térmicas desejadas.

Referências

- [1] L. Langnau. (2016, 27 Janeiro). *A closer look at extrusion-based 3D printers* [Em linha]. Disponível em: <http://www.makepartsfast.com/2012/05/3734/a-closer-look-at-extrusion-based-3d-printers/>.
- [2] C. K. Chua, K. F. Leong, C. S. Lim, *Rapid Prototyping: Principles and Applications*, World Scientific 2^a ed., 2003.
- [3] Q. Sun, G. M. Rizvi, C. T. Bellehumeur, P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments," *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 14, Iss. 2, pp. 72–80, 2008.
- [4] D. T. Pham, R. S. Gault, "A comparison of rapid prototyping technologies," *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 38, pp. 1257-87, 1998.
- [5] B. Evans, *Practical 3D Printers: The Science and Art of 3D Printing*, Apress 1^a ed., 2012.
- [6] A. Tielas, B. Gabriel, C. Santos, D. Gracia, J. Alcorta, M. Blanchy, M. Blanco, O. Menes, S. Gálvez, V. Neto, *Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDOE*, CarbonInspired 2.0, 2014.
- [7] ISO/TS 27687:2008(en), Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- [8] W. A. Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, et al. *Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide*, Proceedings of the National Academy of Science, 2011.
- [9] S. Iijima, *Nature*, Vol. 354, pp. 56–8, Londres, 1991.
- [10] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls," *Nature*. Vol. 363, pp. 605–7, 1993.
- [11] S. I. Yengejeh, S. A. Kazemi, A. Öchsner, "Advances in mechanical analysis of structurally and atomically modified carbon nanotubes and degenerated nanostructures: A review," *Composites Part B*, Vol. 86, pp. 95–107, 2016.

- [12] Y. Nien (2011). *The Application of Carbon Nanotube to Bone Cement, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-498-6, InTech, [Livro eletrônico]. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/the-application-of-carbonnanotube-to-bone-cement>.
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications," *Topics in applied physics*. Vol. 80, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001.
- [14] P. J. F. Harris, "Carbon nanotube composites," *Int Mater Rev*, Vol. 49, pp. 31–43, 2004.
- [15] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers," *Carbon*, Vol. 33, pp. 873–81, 1995.
- [16] V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, "Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters," *Carbon*, Vol. 33, pp. 1727–38, 1995.
- [17] S. Kaluza, J. K. Balderhaar, B. Orthen, B. Honnert, E. Jankowska, P. Pietrowski, et al. Literature review - workplace exposure to nanoparticles. In: Joanna Kosk-Bienko EAfSaHaWE-O, Spain, 2009.
- [18] D. J. Virendra Singh, Lei Zhai, Soumen Das, S. I. Khondaker, S. Seal. *Progress in Materials Science*. Vol. 56, pp. 1178–271, 2011.
- [19] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, Vol. 321, pp. 385–8, 2008.
- [20] K. N. Spanos, S. K. Georgantzinos, N. K. Anifantis, "Mechanical properties of graphene nanocomposites: A multiscale finite element prediction," *Composite Structures Journal*, Vol. 132, pp. 536–44, 2015.
- [21] M. H. Al-Saleh, "Electrical and mechanical properties of graphene/carbon nanotube hybrid nanocomposites," *Synthetic Metals*, Vol. 209, pp. 41–6, 2015.
- [22] M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J. M. Kenny, "Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods," *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf*, Vol. 46, pp. 166–72, 2013.
- [23] E. V. Kuvardina, L. A. Novokshonova, S. M. Lomakin, S. A. Timan, I. A. Tchmutin, "Effect of the graphite nanoplatelet size on the mechanical, thermal, and electrical properties of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 128 (3), pp. 1417–24, 2013.
- [24] Graphene Supermarket. (13 Junho, 2016). *A-12 Graphene Nanopowder: 5 grams* [Em linha]. Disponível em: <https://graphene-supermarket.com/A-12-Graphene-Nanopowder-5g.html>

- [25] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications," *Small*, Vol. 7, pp. 1876–902, 2011.
- [26] D. Li, B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, pp. 101–5, 2007.
- [27] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide," *Nature Chemistry*, Vol. 1, pp. 403–8, 2009.
- [28] J. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois. "Polylactide (PLA)-based nanocomposites," *Progress in Polymer Science Journal*, Vol. 38, pp. 1504–42, 2013.
- [29] Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, Springer, 2015.
- [30] W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. van Natta. "Studies of polymerization and ring formation. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 54, pp. 761–72, 1932.
- [31] K. K. Kar, J. K. Pandey, S. Rana. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, Vol. B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites. Berlin: Springer, 2015.
- [32] K. Stridsberg, M. Ryner, A. C. Albertsson, "Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture," *Advances in Polymer Science*, Vol. 157, pp. 41–65, 2002.
- [33] K. Jamshidi, S. H. Hyon, Y. Ikada. "Thermal characterization of polylactides," *Polymer*, Vol. 29, pp. 2229–34, 1998.
- [34] K. S. Anderson, K. M. Schreck, M. A. Hillmyer. "Toughening polylactide," *Polymer Reviews*, Vol. 48: pp. 85–108, 2008.
- [35] J. E. Mark. *Polymer data handbook*. Oxford University Press. p. 1264, London, 2009.
- [36] M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering*, Vol. 28, pp. 1–63, 2000.
- [37] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous. "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems," *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, pp. 125–55, 2009.
- [38] D. Wu, L. Wu, M. Zhang, Y. Zhao, "Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp. 1577–84, 2008.
- [39] K. Chrissafis, "Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes," *Thermochimica Acta*, Vol. 511, pp. 163–7, 2010.

- [40] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, A. Jannakoudakis, T. Beslikas, D. Bikiaris. "Oxidized multiwalled carbon nanotubes as effective reinforcement and thermal stability agents of poly(lactic acid) ligaments," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, pp. 2712–21, 2010.
- [41] D. Wu, L. Wu, W. Zhou, M. Zhang, T. Yang, "Crystallization and biodegradation of polylactide/carbon nanotube composites," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 50, pp. 1721–33, 2010.
- [42] D. Wu, L. Wu, W. Zhou, Y. Sun, M. Zhang. "Relations between the aspect ratio of carbon nanotubes and the formation of percolation networks in biodegradable polylactide/carbon nanotube composites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, pp. 479–89, 2010.
- [43] G. Rathnakar, H. Shivanand. "Fibre Orientation and Its Influence on the Flexural Strength of Glass Fibre and Graphite Fibre Reinforced Polymer Composites," *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, Vol. 2, Issue 3, Março 2013.
- [44] A. Abdal-hay, S. G. Park, G.T. Abdel-Jaber, J. K. Lim, "Biodegradable Poly(lactic acid)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites fabrication using casting and hot press techniques," *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, Vol. 2 (12), pp. 7976–81, 2013.
- [45] W. M. Chiu, Y. A. Chang, H. Y. Kuo, M. H. Lin, H. C. Wen, "A study of carbon nanotubes/biodegradable plastic polylactic acid composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, pp. 3024–30, 2008.
- [46] V. Singh, et al. "Graphene Based Materials: Past, Present and Future," *Progress in Materials Science*, Vol. 56, No. 8, pp. 1178–271, 2011.
- [47] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, "Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites," *Graphene*, Vol. 1, pp. 30–49, 2012.
- [48] T. Villmow, P. Poetschke, S. Pegel, L. Haeussler, B. Kretzschmar, "Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly (lactic acid) matrix," *Polymer*, Vol. 49, pp. 3500–9, 2008.
- [49] C. Wu, H. Liao, "Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites," *Polymer*, Vol. 48, pp. 4449–58, 2007.
- [50] D. Bom, R. Andrews, T. V. Sreekumar, S. Kumar, V. C. Moore, R. H. Hauge, et al. *Nano Lett*, Vol. 2, pp. 615, 2002.
- [51] J. T. Yoon, S. C. Lee, Y. G. Jeong, "Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes," *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 776–82, 2010.

- [52] C. Kuan, H. Kuan, C. M. Ma, C. Chen, "Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 69, pp. 1395–98, 2008.
- [53] G. Postiglione, G. Natale, G. Griffini, M. Levi, S. Turri. "Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling," *Composites: Part A*, Vol. 76, pp. 110–14, 2015.
- [54] S. Guo, X. Yang, M. Heuzey, D. Therriault, "3D Printing of Multifunctional Nanocomposite Helical Liquid Sensor," *Nanoscale*, 2015.
- [55] J. Bertholdi, C. Opelt, J. Milan, L. Coelho, C. Lepienski, "Propriedades Mecânicas, Tribológicas e Térmicas de Nanocompósitos de PLLA com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas," *Polímeros*, Vol. 24, n. 4, pp. 514–20, 2014.
- [56] I. H. Kim, Y. G. Jeong, "Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, pp. 850–8, 2010.
- [57] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, M. Z. Hussein, Y. Y. Then and Y. Y. Loo, "Effects of Graphene Nanoplatelets and Reduced Graphene Oxide on Poly(lactic acid) and Plasticized Poly(lactic acid): A Comparative Study," *Polymers*, Vol. 6, pp. 2232–46, 2016.
- [58] W. Li, Z. Xu, L. Chen, M. Shan, X. Tian, C. Yang, H. Lv, X. Qian, "A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as an promising reinforcement for PLLA nanocomposites," *Chem. Eng. J.*, Vol. 237, pp 291–9, 2014.
- [59] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, "Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites," *Polym. Test.*, Vol. 31, pp. 31–8, 2012.
- [60] C. Bao, L. Song, W. Xing, B. Yuan, C. A. Wilkie, J. Huang, Y. Guoa and Y. Hu, "Preparation of Graphene by Pressurized Oxidation and Multiplex Reduction and Its Polymer Nanocomposites by Masterbatch-Based Melt Blending," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 13, pp. 6088–96, 2012.
- [61] X. Tong, F. Song, M. Li, X. Wanga, I. Chin, Y. Wanga. "Fabrication of graphene/polylactide nanocomposites with improved properties," *Composites Science and Technology*, Vol. 88, pp. 33–8, 2013.
- [62] X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, Z. Sun, "3D Printable Graphene Composite," *Sci. Rep.*, Vol. 5, pp. 11181, 2015.
- [63] R. V. Weeren et al. "Quality of parts processed by fused deposition," *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, pp. 314–21, 1995.
- [64] S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, S. Valiyaveetil, "Flexible Conductive Graphene/Poly(vinyl chloride) Composite Thin Films with High Mechanical Strength and Thermal Stability," *Carbon*, Vol. 49, pp. 198–205, 2011.

- [65] Q. F. Xu, B. Mondal, A. M. Lyons, "Fabricating Superhydrophobic Polymer Surfaces with Excellent Abrasion Resistance by a Simple Lamination Templating Method," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 3, pp. 3508–14, 2011.
- [66] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, "Chemical treatment of carbon nanotubes," *Carbon*, Vol. 34, pp. 279–81, 1996.
- [67] M. H. Al-Saleh, B. A. Al-Saidi, R. M. Al-Zoubi, "Experimental and Theoretical Analysis of the Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotube/Acrylonitrile-Styrene-Butadiene Nanocomposites," *Polymer*, 2016.
- [68] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes," *Macromolecules*, Vol. 39 pp. 5194–205, 2006.
- [69] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun-ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon*, Vol. 44, pp. 1624–52, 2006.
- [70] Plastics — Determination o tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics, British Standard EN ISO 527-2:1996 BS 2782-3: Method 322: 1994, London South Bank University, 2006.
- [71] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics D638. ASTM International, Department of Defense, United States, 2010.
- [72] Standard Test Method for Tensile Strength and Young Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials (D 3379). ASTM International, West Conshohocken, United States, 1989.
- [73] A. C. F. M. Duro. Desenvolvimento e caracterização de compósitos reforçados com fibras de linho e sisal. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Outubro 2013.
- [74] Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer D1238. ASTM International, West Conshohocken, United States, 2010.
- [75] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, New York, 1994.
- [76] F. N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology*. Woodhead Publishing, Cambridge, England, 1996.
- [77] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, T. J. A. de Mélo. Polylactide/Biopolyethylene Bioblends. *Polímeros*, Vol. 22, n. 5, pp. 427–9, 2012.
- [78] Davenport MFI 9: Intro product (2016, 26 Maio) [Em linha]. Disponível em: <http://www.intro.co.th/product/Davenport/02.php>.
- [79] L. Wang, J. Qiu, E. Sakai, X. Wei, "The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites prepared by twin-screw extrusion," *Composites: Part A*, 2016.

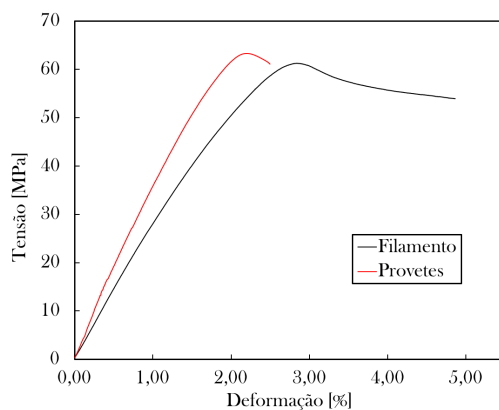
-
- [80] A. F. Rojas-González, J. I. Carrero-Mantilla. *Thermal degradation kinetic of polylactic acid in multiple extrusions*. Ing. Univ., Vol. 19, no. 1, pp. 189–206, 2015.
- [81] A. M. Díez-Pascual, M. A. Gómez-Fatou, F. Ania, A. Flores, "Nanoindentation in polymer nanocomposites," *Progress in Materials Science*, Vol. 67, pp. 1–94, 2015.
- [82] P. Y. Fung, "Poly(L-Lactide)/multi walled carbon nanotube composites: Mechanical properties and interaction with osteoblast-like cells in vitro," Tese de doutoramento, Polytechnic University, Hong Kong, 2007.
- [83] E. D. Grayfer, A. S. Nazarov, V. G. Makotchenko, S. Kim and V. E. Fedorov, "Chemically modified graphene sheets by functionalization of highly exfoliated graphite," *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp. 3410–14, 2011.
- [84] S. Muhammad-Hafiz, R. Ritikos, T. J. Whitcher, N. M. Razib, D. C. S. Bien, N. Chanlek, H. Nakajima, T. Saisopa, P. Songsiriritthigul, N. M. Huang, et al. "A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide," *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 193, pp. 692–700, 2014.
- [85] K. Karimnezhad, A. Moghimi, "Separation of Cr(III) from by functionalized Graphene oxide with Covalently Linked Porphyrin (GO–H2NP) Adsorbed on Surfactant Coated C18," *Orient J Chem*, Vol. 30 (1), 2014.
- [86] Y. Fu, L. Liu, J. Zhang, W. C. Hiscox, "Functionalized graphenes with polymer toughener as novel interface modifier for property-tailored polylactic acid/graphene nanocomposites," *Polymer*, Vol. 55, pp. 6381–89, 2014.
- [87] V. Peinado, P. Castell, L. García, and Á. Fernández, "Effect of Extrusion on the Mechanical and Rheological Properties of a Reinforced Poly(Lactic Acid): Reprocessing and Recycling of Biobased Materials," *Materials*, Vol. 8, pp. 7106–17, 2015.

Apêndice A

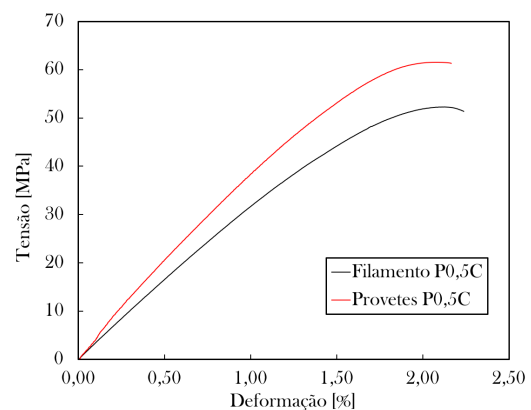
Anexo

A.1 Gráficos de comparação entre filamentos e provetes

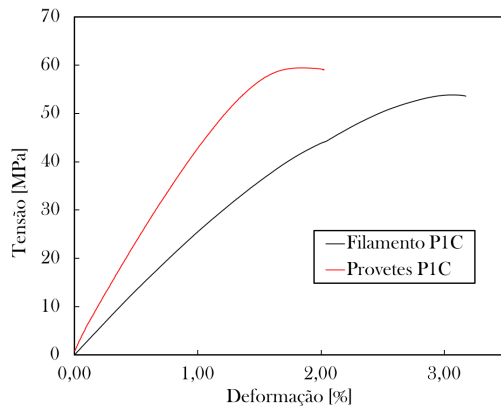
Os gráficos da figura A.1, apresentam a comparação entre a curva de tensão em função da deformação característica de cada material e dos respectivos filamentos. À exceção do filamento de P1,5G, as curvas aparentam um comportamento de menor resistência mecânica em relação às propriedades dos testes obtidos nos provetes. É de notar que o cálculo do módulo de elasticidade dos filamentos foi feito com base nas curvas de força e deslocamento dos filamentos, porque no caso destas geometrias a consideração da área transversal para cálculos deste género é mais suscetível à ocorrência de erros. Ainda assim, é interessante observar as diferenças entre as curvas de tensão e deformação. O destaque vai para o filamento de PLA, que surpreendentemente apresentou ductilidade bastante superior àquela observada quando se fizeram os testes a provetes.



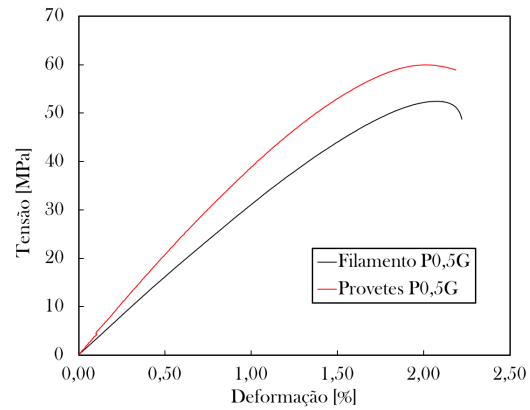
(a) PLA puro e filamento de PLA puro.



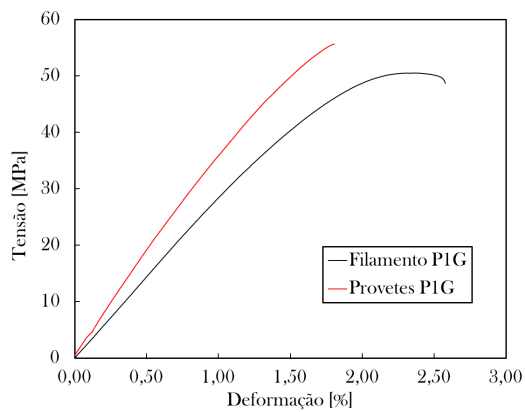
(b) P0,5C e filamento de P0,5C.



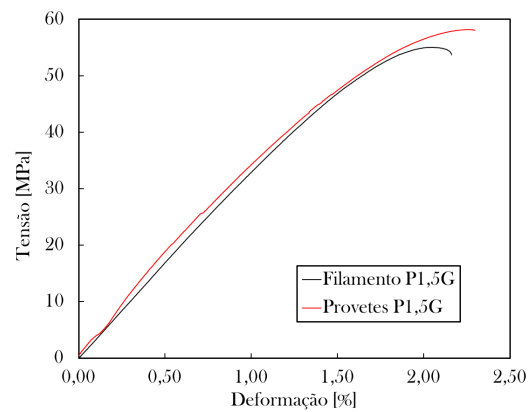
(c) P1C e filamento de P1C.



(d) P0,5G e filamento de P0,5G.



(e) P1G e filamento de P1G.



(f) P1G e filamento de P1G.

Figura A.1: Comparação das curvas de tensão/deformação de filamentos e materiais.